

# 収束電子回折法による電荷・軌道整列物質の静電ポテンシャル分布解析

著者	森川 大輔
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/54258">http://hdl.handle.net/10097/54258</a>

博士論文

収束電子回折法による  
電荷・軌道整列物質の  
静電ポテンシャル分布解析

森川大輔

平成 23 年





# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	収束電子回折法	2
1.3	収束電子回折法による構造解析の歴史的経緯	3
1.4	収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析の利点および特徴	7
1.5	従来の電荷・軌道整列状態の解析手法	8
1.6	本研究の目的と構成	10
第 2 章	収束電子回折法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析法	13
2.1	はじめに	13
2.2	本研究で用いた実験装置およびソフトウェア	13
2.2.1	エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡	13
2.2.2	ソフトウェアおよび計算機	15
2.3	解析の手順	16
2.4	実験および実験データの前処理	17
2.4.1	CBED 図形の撮影	17
2.4.2	収束電子回折法による点群・空間群の決定	19
2.4.3	CBED 図形の歪み補正	20
2.4.4	非弾性散乱によるバックグラウンド強度の除去	21
2.5	各パラメータの精密化	24
2.5.1	動力学的回折理論による強度計算	24
2.5.2	精密化の方針	24
2.5.3	入射電子の加速電圧の決定	25
2.5.4	試料厚さの初期値	25
2.5.5	温度因子，原子位置の精密化	25
2.5.6	結晶構造因子の精密化	26
2.6	フィッティング結果の誤差評価	27

2.7	静電ポテンシャル分布，電子密度分布の決定	27
2.7.1	静電ポテンシャル分布	28
2.7.2	電子密度分布	28
2.7.3	静電ポテンシャルや電子密度分布の異方性の効率的な可視化	30
第3章	スピネル型酸化物 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ の結晶構造・静電ポテンシャル分布解析	33
3.1	はじめに	33
3.2	相転移と軌道整列状態	33
3.3	実験	36
3.3.1	試料	36
3.3.2	実験条件	36
3.3.3	実験結果	36
3.4	解析条件	37
3.4.1	試料厚さの初期値	37
3.4.2	計算条件	39
3.5	結果	41
3.5.1	CBED 図形のフィッティング結果	41
3.5.2	結晶構造	50
3.5.3	静電ポテンシャル・電子密度分布	52
3.6	Orbital scattering factor によるシミュレーション	62
3.7	考察	65
3.8	まとめ	65
第4章	A サイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の構造相転移系列の解明	67
4.1	はじめに	67
4.2	A サイト秩序型 $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ ( $R$ =希土類)	68
4.2.1	結晶構造と相図	68
4.2.2	A サイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ のこれまでの報告	68
4.3	実験	69
4.3.1	試料	69
4.3.2	実験条件	71
4.4	結果と考察	71
4.4.1	空間群決定 (高温相・室温相・低温相)	71
4.4.2	非整合相の変調ベクトルの決定	80
4.4.3	電荷・軌道整列モデルの決定 (室温相・低温相)	88

4.4.4	結晶構造初期モデルの考察 . . . . .	91
4.4.5	電子強誘電体に関する考察 (低温相) . . . . .	99
4.5	まとめ . . . . .	103
第 5 章	六方晶 $\text{YMnO}_3$ 強誘電相の結晶構造・静電ポテンシャル分布解析	105
5.1	はじめに . . . . .	105
5.2	六方晶 $\text{YMnO}_3$ の結晶構造と強誘電性の発現機構 . . . . .	106
5.3	実験 . . . . .	107
5.3.1	試料 . . . . .	107
5.3.2	実験条件 . . . . .	108
5.3.3	実験結果 . . . . .	108
5.4	定量解析および結果 . . . . .	108
5.4.1	CBED 法による定量解析 . . . . .	108
5.4.2	結晶構造 . . . . .	125
5.4.3	静電ポテンシャル・電子密度分布 . . . . .	129
5.5	考察 . . . . .	133
5.6	まとめ . . . . .	135
第 6 章	本研究のまとめ	137
6.1	結論 . . . . .	137
6.2	今後の課題 . . . . .	138
付録 A	電子線の動力学回折理論 (Bethe 法)	139
A.1	Bethe の Matrix 法 . . . . .	139
A.2	一般化 Bethe 近似 . . . . .	141
A.2.1	Bethe 近似 . . . . .	141
A.2.2	一般化 Bethe 近似 . . . . .	142
付録 B	非弾性散乱による吸収	145
B.1	吸収ポテンシャル . . . . .	145
B.2	吸収効果の分類 . . . . .	145
B.3	熱散漫散乱による吸収効果 . . . . .	146
付録 C	非線形最小二乗法	147
C.1	線形最小二乗法 . . . . .	147
C.2	誤差の伝播 . . . . .	149

C.3	非線形最小二乘法 . . . . .	150
C.3.1	最急降下法 . . . . .	150
C.3.2	逆 Hasse 法 . . . . .	150
C.3.3	Levenberg-Marquardt 法 . . . . .	151
C.3.4	修正 Marquardt 法 . . . . .	152
参考文献		155
謝辞		159

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 本研究の背景

収束電子回折 (Convergent-Beam Electron Diffraction:CBED) 法とは、円錐状に絞った電子線を試料に照射し、ディスク状の回折図形を得るという実験方法である。CBED 図形の強度分布を多重散乱を考慮した動力学回折理論計算による強度分布と定量的に比較することで、結晶構造や静電ポテンシャル分布を精密化する方法が Tsuda ら [1,2] により開発された。本手法は  $\text{LaMnO}_3$  [2],  $h\text{-BaTiO}_3$  [3], Si [4],  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  および  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [5] などに適用されており、今後さらなる応用が期待されている。

固体中の電子の反発の効果が重要である強相関電子系において、電子の持つ 3 つの自由度である電荷・スピン・軌道の自由度および格子の競合や協調により現れる物性が近年注目を集めている。超巨大磁気抵抗効果 [6] や巨大電気磁気効果 [7] は、これらの自由度のせめぎ合いにより、わずかな外場の変化に対して非常に大きな応答が得られる例である。このような巨大な応答を得られる系や、磁場による分極の制御など交差相関が成立する系は、今後の応用上の重要性から盛んに研究されている。

これらの 3 つの自由度のうち、スピンは中性子回折により比較的簡単に観測可能であるが、電荷と軌道の観測は非常に困難である。軌道自由度の観測には、共鳴 X 線散乱 [8] や偏極中性子回折 [9] などの手法が開発されている。また、最大エントロピー法を用いた電子密度分布解析では、電荷や軌道整列に伴う電子密度分布の変化を報告している。しかし、X 線・中性子を用いて得られるのは試料の広い領域の平均情報であり、ドメイン構造や相分離を起こす物質の単相の解析や局所構造の解析はできない。一方 CBED 法では、電子顕微鏡法と併せて試料の完全結晶領域を選択し、ナノメートルサイズの局所領域の情報が得られる。これにより混相の物質であっても単相の解析が可能である。また、CBED 法で直接観察するのは静電ポテンシャルであり、原子核と電子のバランス変化を敏感に反映するため、軌道や電荷整列に伴うわずかな電子密度の変化を検出するために有利であるこ

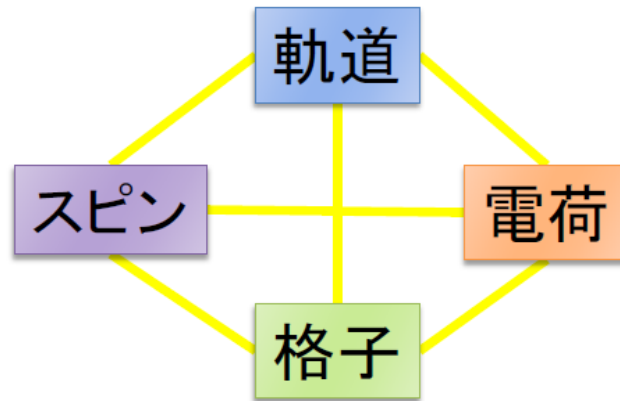


図 1.1: 電子の持つ 3 つの自由度および格子の間の競合や協調により様々な物性の変化が現れる。

とも特徴である。

以上をふまえて、本研究は、CBED 法を用いた微小領域・単ドメインの結晶構造および静電ポテンシャル分布解析を、電荷や軌道が整列状態にある系へと応用することを主目的とした。また、CBED 法の汎用性向上を目指し、強誘電体の解析を行った。

## 1.2 収束電子回折法

収束電子回折 (Convergent-Beam Electron Diffraction: CBED) 法とは、円錐状に絞った電子線をナノメートルサイズの微小領域に照射し、ディスク状の回折図形を得るという実験方法である (図 1.2(a))。プローブ径は約  $1\text{nm}$  であるため、電子顕微鏡法と併せて完全結晶領域を選択の上、回折図形を得ることができる。図 1.3 に回折図形の模式図を示す。(a) 図のように電子線を平行入射した場合、回折図形はスポット状になる。このときに回折図形を得る領域を制限することで絞りの大きさに応じた領域の回折図形を得ることができ、制限視野回折図形と呼ばれる。一方、CBED 法では (b) 図に示したように数  $\text{mrad}$  程度収束させて電子線を試料に入射する。これにより各回折図形はスポット状からディスク状へと変化する。透過波近傍に見えている反射が Zeroth-order Laue zone (ZOLZ) 反射であり、周辺に円環状に見えている反射が Higher-order Laue zone (HOLZ) 反射である。CBED 法では入射電子線の開き角に応じて様々な方向から試料に入射するため、Bragg 条件が少しずつ異なる回折強度が反射ディスク内に現れる。これは 2 次元のロッキングカーブということができる。また、電子線は X 線や中性子線と異なり散乱能が大きいいため、数十ナノメートルの非常に薄い試料においても多重散乱を起こす。この多重散乱の効果を有効に用いて以下のような解析が可能である。

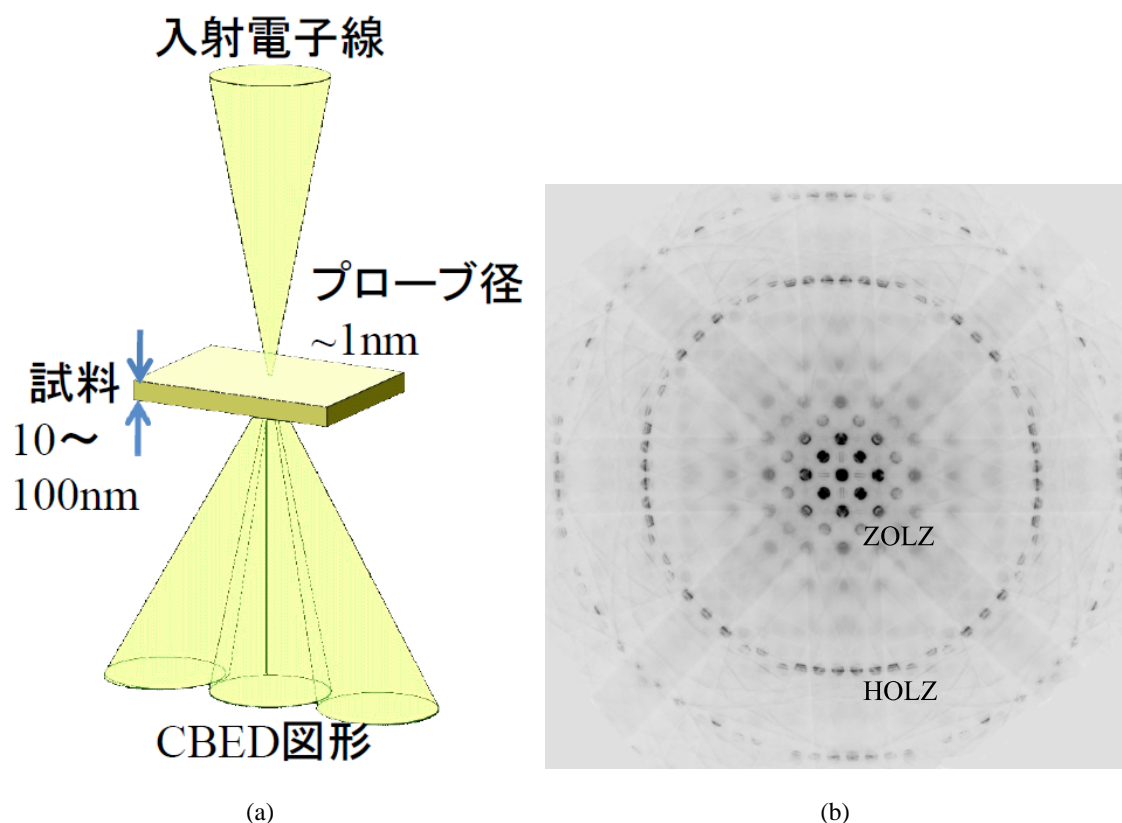


図 1.2: (a) 収束電子回折法の模式図．ナノメートルサイズの微小領域から回折図形が得られる．(b)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  室温相 [001] 入射 CBED 図形．中心部に現れているのが ZOLZ 反射であり，周辺に円環状に見えているのが HOLZ 反射である．

- 点群・空間群の決定 [10–13]
- 格子欠陥の決定 [11, 12, 14]
- 試料の厚さの決定
- 格子定数の決定 [15–18]
- 温度因子，原子位置，低次反射の結晶構造因子の決定 [1–4]

図 1.2(b) に例として  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  室温相の [001] 入射 CBED 図形を示した．中心部にディスク状に見えている反射が ZOLZ 反射であり，周辺に円環状に見えている反射が HOLZ 反射である．

### 1.3 収束電子回折法による構造解析の歴史的経緯

前節で述べたように，CBED 法には様々な応用があるが，回折強度の定量的解析が可能となったのは近年のことである．特に単位胞の大きな系や同時に多くのパラメータを精密



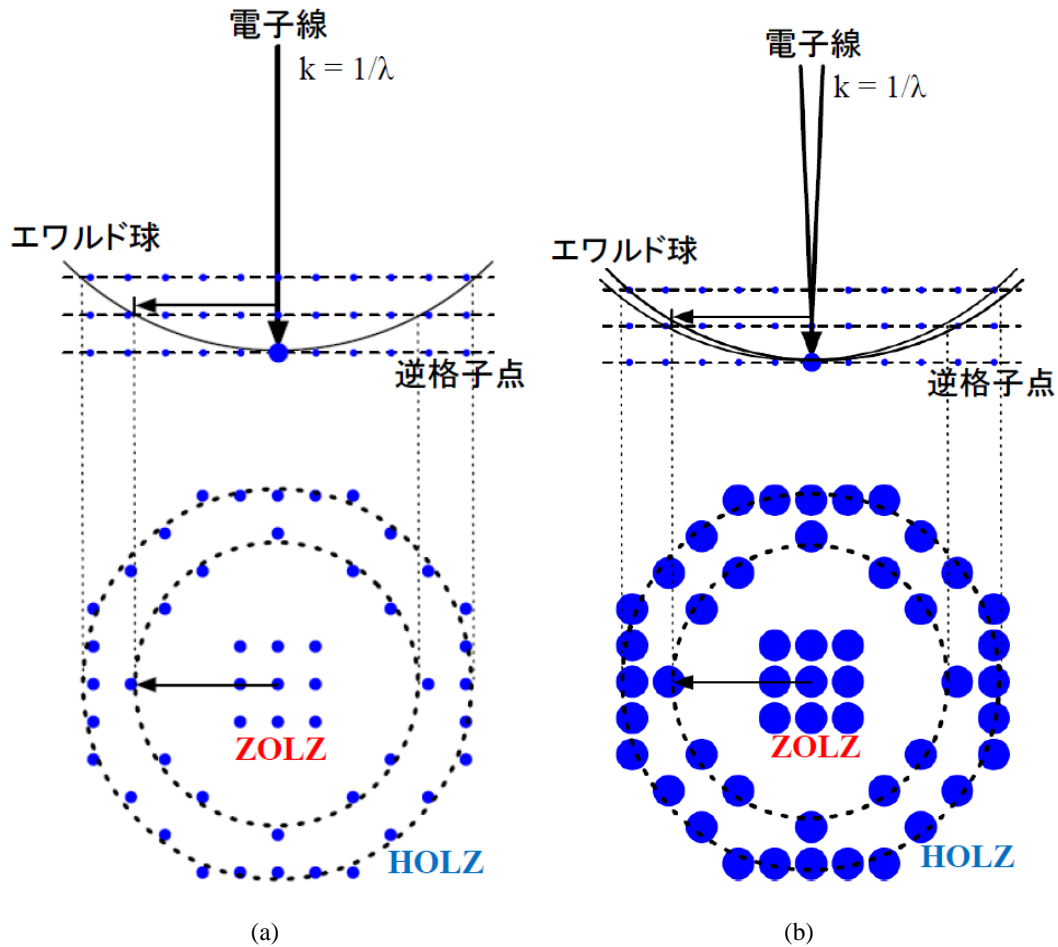


図 1.3: 電子回折図形の模式図。(a) 制限視野回折図形．電子線を平行入射させている．(b) 収束電子回折図形．数  $mrad$  程度の収束角を持つ電子線により回折図形はディスク状になる．中心部に現れている反射が ZOLZ 反射であり，周辺に円環状に見えている反射が HOLZ 反射である．

化するためには非常に大きな計算量が必要であり，近年の計算機の大幅な機能向上が後押しとなっている．

1990 年，Tanaka & Tsuda [19] は， $\text{SrTiO}_3$  低温相の HOLZ 反射のラインプロファイルおよび積分強度を取り，世界で初めて多波の動力的回折理論による強度計算を用いて O 原子の原子位置および温度因子を決定した．ただしこの解析では，強度測定には電子顕微鏡用ネガフィルムとマイクロデンシトメーターを使用しており，視認よりは定量性が高いとはいえ，フィルムの感度特性上まだ定量性に問題があったため，Tsuda & Tanaka [20] は 1995 年に記録媒体としてイメージングプレートを用いて再度  $\text{SrTiO}_3$  低温相の解析を行っている．

電子回折強度の定量測定のためのもう 1 つの障壁として，電子回折における非弾性散乱

による高いバックグラウンド強度があった．これはプラズモン励起や内殻電子励起によるものである．1991 年，Tanaka & Tsuda [21] はシリアル型分光器を非弾性散乱を除去するエネルギーフィルターとして用いて CBED 図形を得る装置を開発した．この装置を用いて Si および FeS<sub>2</sub> のプラズモン励起および内殻電子励起を取り除いたエネルギーフィルター CBED 図形を得ることに成功した．それまではフォノンによる散乱がバックグラウンド強度として有害だと考えられていたが，プラズモン散乱が主な原因であることを明らかにし，エネルギーフィルターの有用性を証明した．

また，直接の結晶構造解析ではないが，これに先立つ 1988 年，Zuo ら [22] は結晶構造が既知の GaAs に対してシリアル型のエネルギー分光器をエネルギーフィルターとして用いて 2 波に近い条件で CBED 図形の低次反射ディスクの一次元ラインプロファイルを得た．これを 2 波の動力的回折理論による強度計算と比較することで価電子密度分布に敏感な低次反射の結晶構造因子を決定し，GaAs の価電子密度分布を求めた．同じ方法で 1991 年，Zuo ら [23] は MgO の低次反射の構造因子を決定した．しかし，シリアル型のエネルギー分光器をエネルギーフィルターとして用いて CBED 図形を走査させて強度分布を取り込むのは効率が悪く実用的ではなかった．

その後，二次元の像や回折図形を直接平行にフィルターできる透過型電子顕微鏡用の二次元エネルギーフィルターが開発された．TEM 用エネルギーフィルターは，TEM の中間レンズと投影レンズの間に入れるインコラム型と TEM のカメラ室の後に付加するポストコラム型に分類される．ポストコラム型は TEM の改造を必要とせず後付できるのが利点であるが，フィルターの収差補正のための補正コイルを数多く使用するため調整が複雑になる点，および記録媒体には撮影範囲の狭い CCD カメラしか使用できない点が問題である．また，インコラム型は TEM の改造を必要とするが，フィルター自身が収差キャンセルの機能を持つために操作が単純明快になり，また記録媒体には CCD カメラだけでなく撮影範囲が広くダイナミックレンジの大きいイメージングプレートも使える利点がある．1990 年代前半には独 Zeiss 社によりオメガフィルターと呼ばれるインコラム型フィルターを搭載した TEM Zeiss EM 912 Omega が発売された．1994 年，Deininger ら [24] は Zeiss EM 912 Omega およびスロースキャン CCD カメラを用いて Si の CBED 図形を撮り，Zuo ら [22,23] の方法を改良して Si の低次反射の結晶構造因子を決定した．それまでは CBED 図形を一次元のラインプロファイルデータを扱っていたが，1995 年に Saunders ら [25] は初めて CBED 図形を二次元データとして取り扱い，Si<110> 晶帯軸入射から得た ZOLZ の CBED 図形から Si の低次反射の結晶構造因子を決定し，Si の価電子密度分布を求めた．しかし，Zeiss EM 912 Omega は対物レンズの収差の問題により取り込み角が狭く，ZOLZ と HOLZ の両方の反射を同時にフィルターすることができなかった．そのため Tanaka ら [26,27] は ZOLZ と HOLZ の両方の反射を同時にフィルターすることが可能な新しいオメガフィルターを搭載した TEM JEM-2010FEF を日本電子 (株) と共同で

開発した．Tsuda & Tanaka [1] は JEM-2010FEF により ZOLZ および HOLZ 反射の強度を二次元のエネルギーフィルター CBED 図形として得て解析することにより，非中心対称の CdS の原子位置および異方性温度因子を決定した．近年，計算機の高速化とその並列化によって，より大きな単位胞を持つ物質の解析が実用的になった．また，多くのパラメータを同時に精密化することや，複数の入射方位の回折図形を同時に解析に用いることが可能となった．2002 年に Ogata ら [3] は六方晶 BaTiO<sub>3</sub> 中間相の解析を行い，30 個の構造パラメータを同時に精密化し，結晶構造を決定した．2008 年には Si に CBED 法を適用し，共有結合に対応する静電ポテンシャルおよび電子密度分布を見出した [4]．

上記のようにハードウェアとソフトウェア両面の目覚ましい進歩により，CBED 強度の定量解析による結晶構造，電子密度分布解析法は実用段階に入ってきており，いくつかのグループにより行われている．それらの研究を実験データの取り扱い方で分類すると以下の 4 つのグループに分かれる．

#### 1. 積分強度 [28–30]

収束角の小さい CBED 図形 (いわゆる NBD) の強度を積分して取り扱う．計算時間は短縮できるが，得られる情報量も減るため電子密度分布まで得ることは困難である．

#### 2. ラインプロファイル [31–41]

CBED 強度分布を 1 次元ラインプロファイルとして用い，低角の ZOLZ 反射のみを利用し結晶構造因子を精密化する．X 線回折データと組み合わせて電子密度分布を得るのに用いられる．

#### 3. ZOLZ 反射の二次元強度分布 [42–44]

CBED 強度分布を 2 次元強度分布データとして扱うが，ZOLZ 反射のみを解析に用いる．

#### 4. ZOLZ および HOLZ 反射の二次元強度分布 [1–4]

CBED 強度分布を 2 次元強度分布データとして扱う．ZOLZ，HOLZ の両方を同時に解析に用いることで，結晶構造因子，原子位置，温度因子を CBED 法のみで決定できる．数ナノメータの微小領域での解析が可能であるが，計算量は多くなる．

このうち最も多くの情報が得られ，適用範囲が広いのは無論 4. の ZOLZ および HOLZ 反射の二次元強度分布を用いる方法である．本研究ではこの方法を用いる．

## 1.4 収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析の利点および特徴

結晶構造解析にはこれまで主に、X 線や中性子回折が用いられてきた。これらの方法と比較して、CBED 法を用いた結晶構造・静電ポテンシャル分布解析法の利点を以下に挙げる。

### 1. ナノメートルサイズの完全結晶領域からの回折

X 線・中性子線ではレンズ系を作ることができないため、X 線回折では  $100\mu\text{m}$  オーダー、中性子回折では  $\text{mm}$  オーダーの大きさの結晶が必要である。強度の高い放射光を用いた場合でも、最小でサブミクロン程度の結晶サイズが現在の限界になっている。また、大きな結晶が得られない場合には粉末法を用いる必要がある。したがって、試料の比較的広い領域からの平均的な情報しか得ることができない。一方、電子線は磁場レンズを用いてナノメートルサイズまで収束することが可能であり、局所領域からの回折図形を得ることが可能である。また、電子顕微鏡法と併せて拡大した像を観察しながら電子線照射領域を選択することが可能であるため、完全結晶領域からの回折図形を得ることができる。

### 2. 結晶点群・空間群の決定

X 線・中性子線は結晶中での散乱能が低いため、結晶中で 1 回のみ回折が起こるという運動学的理論が適用され、多重散乱の効果を消衰補正などで取り込んでいる点が問題となる。一方、電子線は結晶中での散乱能が X 線、中性子線と比較し  $10^4 \sim 10^5$  倍ほど高く、ナノメートルサイズの大きさの結晶でさえ多重散乱を起こす。そのため、結晶中での多重散乱を考慮した動力的回折理論が適用される。その効果は CBED 図形の反射ディスクの 2 次元強度分布に反映され、CBED 法では結晶点群を一意に決定できる。また、動力的消滅則を用いることでほぼ全ての空間群を一意に決定できる。

### 3. 低散乱角領域で価電子密度分布の変化に対し高感度

結晶中で電子線は静電ポテンシャルにより散乱されるのに対し、X 線は電子雲によって散乱される。 $\sin \theta / \lambda$  ( $2\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は波長) の小さな低散乱角では、電子線の方が X 線よりもイオン化状態による対して敏感である。図 1.4 に例として Cr および O 原子の電子線と X 線の原子散乱因子を示す。 $\sin \theta / \lambda < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  の低散乱角側にて、電子線ではイオン化状態の差異が顕著に見られるのに対し、X 線では電子の個数分の小さな変化しか見られない。これは価電子の数が変化して核電荷とのバランスが崩れると、静電ポテンシャルの変化が空間的に遠くまで及ぶため

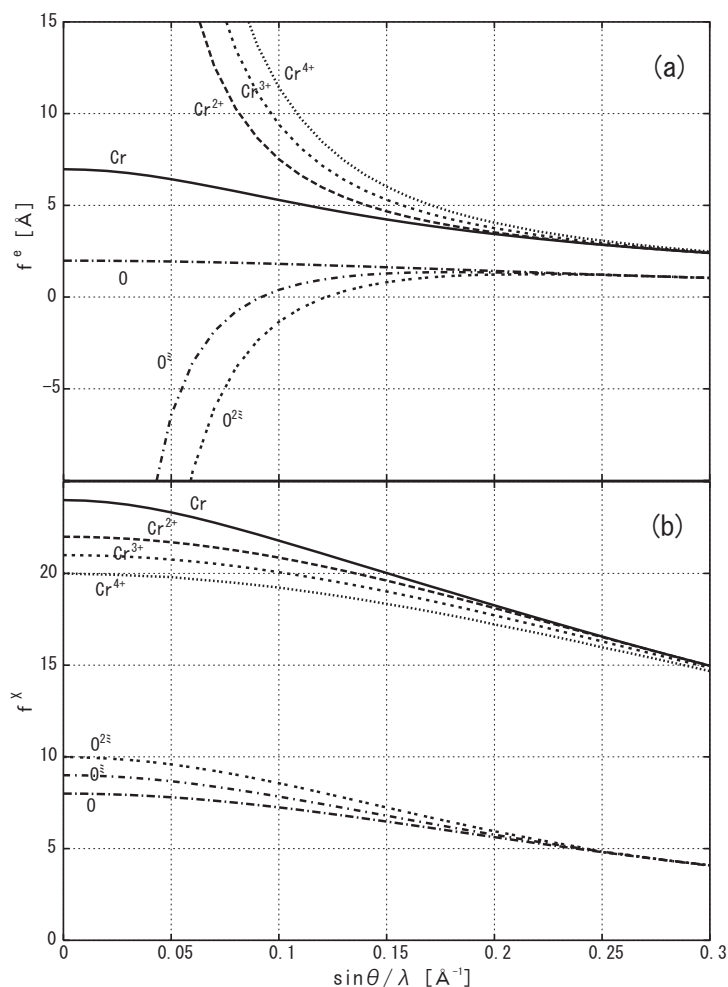


図 1.4: Cr および O 原子の価数による原子散乱因子の変化 (a) 電子線, (b) X 線. 価数の違いによる原子散乱因子の変化量は X 線よりも電子線の方が大きい. 電子線は価電子密度分布の変化に敏感であるといえる.

ある. したがって, 電子線は X 線よりも価電子密度分布の変化に敏感である.

#### 4. 原子位置・温度因子に敏感

電子回折で高散乱角領域に見られる高次ラウエ帯反射強度は,  $\sin \theta / \lambda < 2$  程度の散乱角を持つため, 原子位置・温度因子に非常に敏感である.

### 1.5 従来の電荷・軌道整列状態の解析手法

軌道や電荷の整列状態の解析手法として代表的なものに, 共鳴 X 線散乱法 [8] や偏極中性子回折法 [9] がある. また, 高精度の電子密度分布解析手法として最大エントロピー法がある [45, 46].

- 共鳴 X 線散乱法

原子の持つ固有の X 線吸収端に対応する X 線を入射させることで、原子を励起状態に保ちながら回折強度分布を調べることににより、原子の対称性と電子軌道に関する情報を得る手法。共鳴 X 線散乱干渉法では、軌道秩序のシグナルと結晶構造のシグナルを干渉させ強度を増強させることににより、微弱な軌道秩序のピークを捉えることができる。本手法は汎用性があり、強制的・反強制的にかかわらず観測が可能であるが、格子歪みなど軌道秩序以外からの効果を考慮する必要がある [47]。

- 偏極中性子回折法

精密な磁気形状因子の測定し、その異方性より軌道状態を特定する手法。偏極させてスピンの向きをそろえた中性子を試料に入射させた場合、偏極の向きによって回折強度が異なることを利用して磁気形状因子を決定することができる。ただし、測定する原子がスピンを持つ必要がある。また、X 線と同様に軌道秩序以外からの寄与を考慮する必要がある。

- 最大エントロピー法

最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method : MEM) とは情報理論から発展した、一種の推定法である。情報エントロピーを定義し、観測値とは誤差の範囲内で一致し、未観測のデータに対しては最もバイアスが少なくなるような推定を行う。非常に高精度でかつより多くの構造因子を測定できた場合は有用な推定が可能である。

ともに既にいくつかの系において電荷や軌道が整列している系の観測が報告されており、非常に有用な手法であるといえる。しかし、X 線・中性子は結晶中での散乱能が低いため、結晶の平均的な情報しか得ることができず局所構造解析は難しい。一方で CBED 法は電子線の動力学回折理論を積極的に利用し、ナノメートルサイズの局所的な解析が可能である。

また、物理量として何が直接決定できるのかという点でも違いがある。X 線は電子密度分布により散乱され、電子密度分布が直接観測可能な物理量である。一方、電子線は原子核と周りの電子雲とのバランスである、静電ポテンシャルにより散乱されるため、静電ポテンシャル分布を直接決定できる。この静電ポテンシャル分布はプラス電荷の原子核とマイナス電荷の電子雲とのバランスを反映しているため、わずかな電子雲の分布の変化に非常に敏感であり、電子線による解析は高精度であると期待できる。

## 1.6 本研究の目的と構成

CBED 法による結晶構造および静電ポテンシャル分布解析は、局所領域の解析手法として非常に強力であるが、これまでの適用範囲は限られていた。近年の計算機の高速度に伴い、大きな単位胞を持つ物質や多くの構造パラメータを持つ物質の解析が可能になり、さらには一度に複数の入射方位を用いることにより 3 次元での精密な解析ができるようになってきている。そこで本研究では応用上重要な、電荷や軌道が整列状態にある複雑な系への応用を試みた。このような系では非常に長い解析時間の他、強い多重散乱効果や複雑な構造相転移、非中心対称の結晶の解析など数々の困難が予想され、本研究はそれらの問題点を解決するための初めての試みとなる。

本研究では軌道や電荷が整列状態にある物質の解析を大きなテーマとし、CBED 法の適用範囲を拡大することを目的としている。各章の内容は以下の通りである。

### 1. 収束電子回折法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析法 (第 2 章)

CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析の方法についての詳細を述べる。特にわずかな静電ポテンシャル分布の異方性を検出するために、等電子密度面上に静電ポテンシャル値を表示する方法の利点を説明する。

### 2. スピネル型酸化物 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ の結晶構造・静電ポテンシャル分布解析 (第 3 章) [48]

CBED 法による軌道整列状態の観測例として、スピネル型酸化物  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の解析を行った。この物質で軌道自由度を持つのは酸素四面体サイトの中心にある Fe 原子である。比較として室温軌道非整列相や Orbital scattering factor を用いたモデル計算を行った。

### 3. A サイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の構造相転移系列の解明 (第 4 章)

特異な電荷軌道整列モデルが提案されているが、空間群や詳細な結晶構造の研究例は少なく、未だに結論に至っていない。まず CBED 法により空間群を決定し、許される電荷軌道整列モデルについて議論する。また、今回新たに発見した非整合相の変調ベクトルを決定する。さらに決定した空間群から考えられる結晶構造初期モデルの考察や、電子強誘電性の可能性について議論する。

### 4. 六方晶 $\text{YMnO}_3$ 強誘電相の結晶構造・静電ポテンシャル分布解析 (第 5 章)

六方晶  $\text{YMnO}_3$  は Mn サイトの  $3d$  電子で特徴的な占有状態を示す強誘電体である。CBED 法により結晶構造および静電ポテンシャル分布を決定し、強誘電体の内部での静電ポテンシャル分布の異方性や電子密度分布を議論する。

### 5. 本研究のまとめ (第 6 章)

本研究による結果をまとめ、CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析

を，電荷や軌道が整列するような複雑な系への応用する場合の問題点や解決方法について議論する．





## 第 2 章

# 収束電子回折法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析法

### 2.1 はじめに

この章では，CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析方法を説明する．また，本研究で用いた実験装置およびソフトウェアについても説明する．

### 2.2 本研究で用いた実験装置およびソフトウェア

#### 2.2.1 エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡

収束電子回折実験には日本電子製エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF [14] を用いた (図 2.1) ．

この装置には  $\Omega$  型エネルギーフィルターが内蔵されており，非弾性散乱を除去することができる．また回折角の大きな反射も一度に撮影することができ，これにより初めて CBED 法を用いた局所構造解析が可能となっている．本電子顕微鏡の特徴は以下の通りである．

##### 1. 電子銃

電子銃は Schottky タイプの電界放出型であり，エミッターには ZrO/W(100) を使用している．電界放出型電子銃は熱電子による電子銃と比較して約 2 桁高い輝度を有し，エネルギーの広がり小さい．そのため電子線をサブナノメートルの微小領域に絞ることが可能であり，局所領域から CBED 図形を得ることができる．

##### 2. $\Omega$ 型エネルギーフィルター

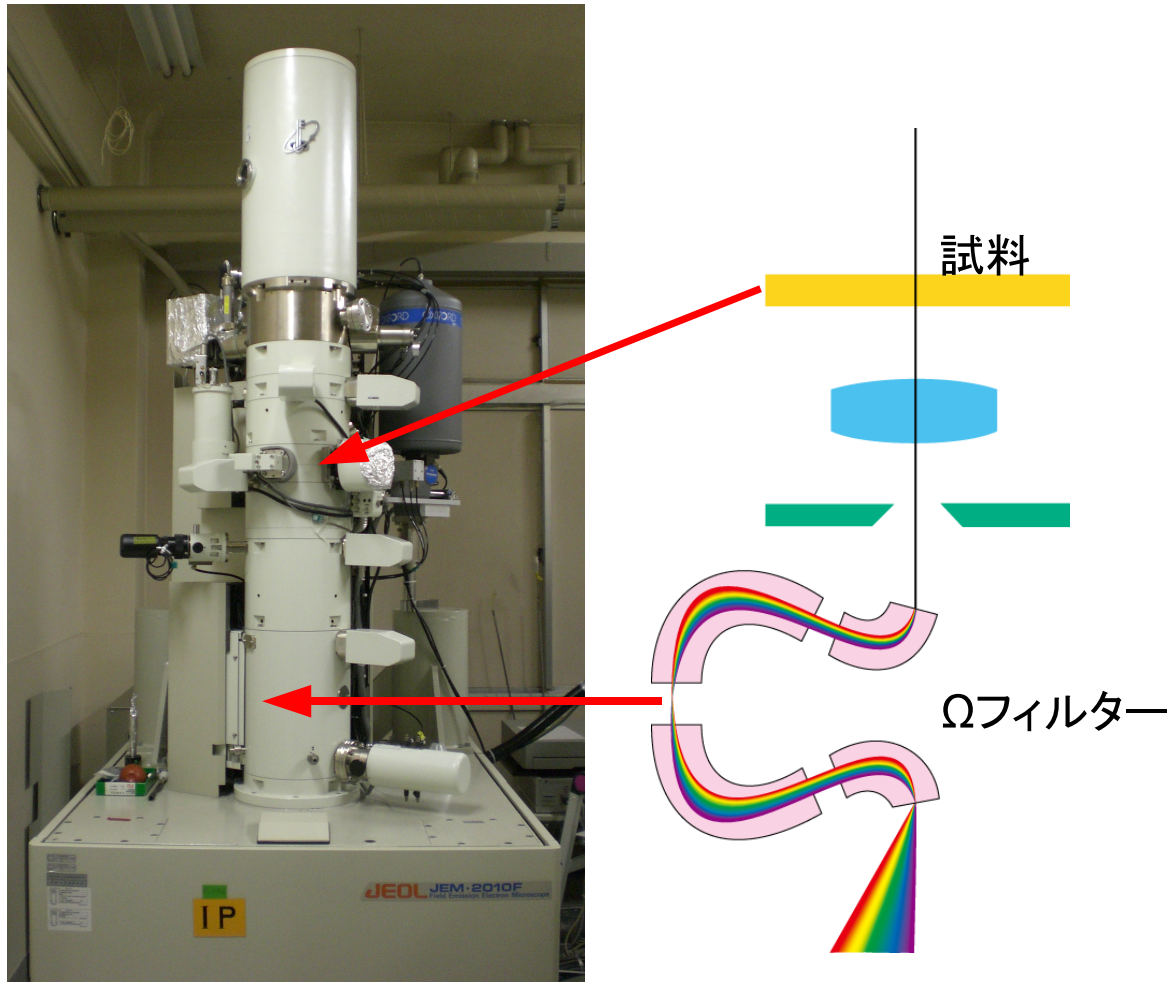


図 2.1: エネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF の外観および  $\Omega$  フィルターの模式図．フィルター透過後のエネルギー分散されている面にスリットを挿入することで，非弾性散乱電子を除去できる．

電子回折には，結晶ポテンシャルによる弾性散乱強度に加えて，結晶内で非弾性散乱を受けた電子が形成する複雑なバックグラウンドが重なっている．動力学回折理論により計算される回折強度は弾性散乱による強度であるため，定量的な解析を行う上で，実験で得られる回折強度から非弾性散乱の寄与を取り除く必要がある． $\Omega$  型エネルギーフィルターを用いることでエネルギー損失  $\Delta E \gtrsim 2\text{eV}$  の非弾性散乱電子を取り除くことができる．本顕微鏡に内蔵されている  $\Omega$  型エネルギーフィルターは従来の  $\Omega$  型エネルギーフィルターと異なり，X 方向に 3 回，Y 方向に 2 回結像することにより，加速電圧 200kV で  $1.2\mu\text{m}/\text{eV}$  という高分散能と低収差結像を両立している．

### 3. 検出系

実験データの記録には、高感度で広いダイナミックレンジおよび優れた感度直線性を有するイメージングプレートを使用している．主に DITABIS 社製イメージングプレートを使用した．

## 2.2.2 ソフトウェアおよび計算機

### 1. 解析ソフトウェア MBFIT

電子回折強度の解析には、従来の運動学的回折理論に基づく X 線・中性子回折用の解析ソフトウェアを用いることができない．多重散乱・動力学回折理論に基づく解析ソフトウェアが必要である．MBFIT は Tsuda & Tanaka [1, 2] により開発された CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャルおよび電子密度分布解析用ソフトウェアであり、以下の機能を有する．

- 動力学的回折理論 (Bethe 法) による CBED 図形のシミュレーション計算
- 非線形最小二乗法 (修正 Marquardt 法) による結晶構造因子、原子位置、温度因子などのパラメータの精密化
- 結晶中の Bloch 状態と分散面の計算
- 静電ポテンシャルおよび電子密度分布の計算

### 2. 並列クラスター計算機

CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャルおよび電子密度分布の解析には、動力学的回折理論を用いるために大きな計算量を要する．この問題を解決するために、並列計算を導入している [3, 49]．CBED 図形は少しずつ入射方向を変えた状態に対応する (図 2.3)．本研究では研究室で所有するクラスターのうち、主に Opteron クラスタ (図 2.2)、Athlon クラスタの 2 台の並列クラスター計算機を使用した．詳細を表 2.1 に示す．

### 3. 結晶構造・静電ポテンシャルおよび電子密度分布可視化ソフトウェア VESTA

VESTA は Momma & Izumi により開発された結晶構造・電子密度分布可視化ソフトウェアであり、以下の機能を有する [50]．

- 3 次元の結晶構造・静電ポテンシャルおよび電子密度分布の可視化
- 等方性および異方性温度因子の可視化
- 3 次元静電ポテンシャル分布・電子密度分布の可視化

本論文中的結晶構造・静電ポテンシャルおよび電子密度分布の画像は、全て VESTA



図 2.2: Opteron クラスタ計算機 . 6 台構成で 1 台あたり 16 コアである .

表 2.1: Opteron-Athlon クラスタのスペック

	Opteron クラスタ	Athlon クラスタ
コア数	96	32
CPU	AMD Opteron8378 x4	AMD Athlon 64 X2 4800+
メモリ容量/node	64GB	2GB
ネットワーク	1000BASE-TX	1000BASE-TX
OS	Cent OS (Kernel 2.4.21)	Cent OS (Kernel 2.4.21)
C コンパイラ	GCC3.2.2	Inter C Compiler 9.0
MPI 並列	MPICH2	MPICH1.2.7

によるものである .

## 2.3 解析の手順

解析は図 2.4 に示した手順で行った . まず  $\Omega$  フィルターにより非弾性散乱を除去した CBED 図形を撮影する . この際 , DITABIS 社製のイメージングプレートの場合 , IPC 形式の画像データが得られる . 次に画像データの 2 次元ピクセルデータへの切り出しを行う . 回折図形に歪みが全くない場合の反射位置を計算し , そこからのずれにより電子顕微鏡のレンズやエネルギーフィルターに起因する CBED 図形の歪みの補正を行う . 同時

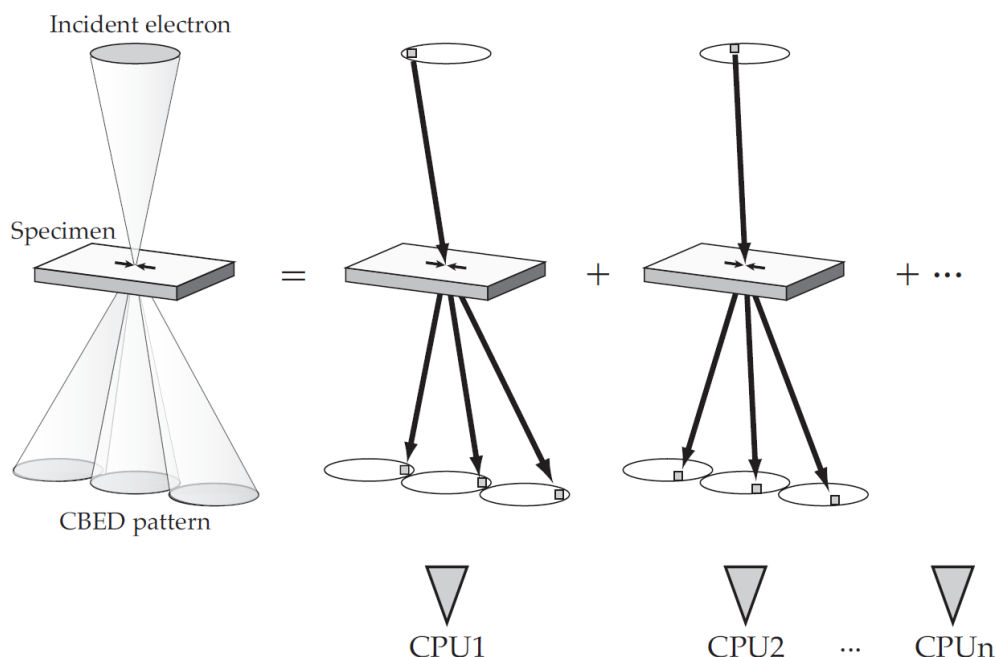


図 2.3: 並列計算の模式図．CBED 図形の強度計算を各 node に振り分けて計算させている．

に切り出す 2 次元ディスクの外側の 2 点を結び，線形近似により熱散漫散乱に起因するバックグラウンド強度を除去する．この段階で画像データから 2 次元の各ピクセルごとの強度データをテキスト形式で得る．続いて構造モデルから動力学回折理論計算により求めた強度分布と比較し，実験と計算の強度の残差が最小になるように非線形最小二乗法によるフィッティングを行い，構造パラメータを精密化する．精密化されるパラメータのひとつである電子線の結晶構造因子は静電ポテンシャル分布のフーリエ係数に対応するため，静電ポテンシャル分布を直接決定することができる．また求めた静電ポテンシャル分布から，Poisson 方程式 (式 2.8) を用いて電子密度分布に変換が可能である．以下で解析方法の詳細を述べる．

## 2.4 実験および実験データの前処理

### 2.4.1 CBED 図形の撮影

実験は  $\Omega$  型フィルター内蔵の透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF を用いて行い，強度検出には定量性の高いデータを得るためにイメージングプレートを使用した．まず各レンズの電流値を操作し光軸を物面に対して垂直になるように調整する．また，実空間および逆空間でのフォーカスを合わせるなどの各種調整を行う．次に倍率可変の電子顕微鏡像を観

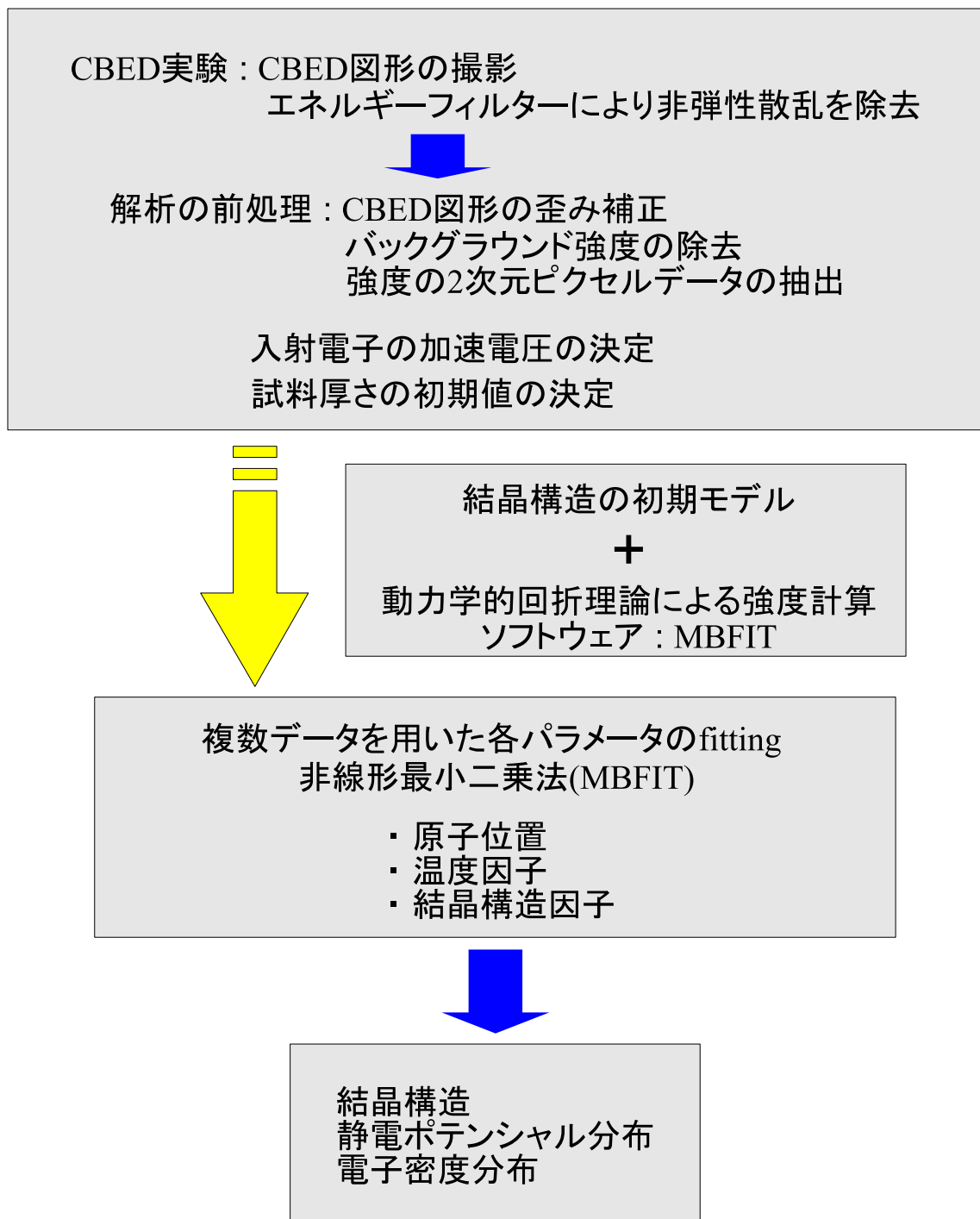


図 2.4: CBED 法による結晶構造・静電ポテンシャル分布解析の手順

察しながら電子線照射領域を決定する．その際には制限視野回折図形や特定の原子面での回折波のみを結像に用いた暗視野像から，欠陥やドメイン境界のない完全結晶領域を選択する．その後に Kikuchi 図形を参考に，試料ホルダーの傾斜機能を用いて晶帯軸を合わせ．微調整は集束レンズの電流値を操作することで行う．CBED 法では反射ディスク内の模様の対称性から，正確に晶帯軸に入射している回折図形を得ることが可能である．

CBED 図形撮影時にはエネルギースリットを挿入し弾性散乱電子のみを選択する．これによりプラズモンや内殻電子励起による非弾性散乱電子を実験的に除去した CBED 図形が得られる．本研究ではすべての試料においてエネルギーフィルターによって非弾性散乱電子を除去した CBED 図形を撮影し，解析に用いた．

## 2.4.2 収束電子回折法による点群・空間群の決定

CBED 法による点群・空間群の決定について簡単に述べる．CBED 法を用いることで，全ての点群および 181 種類の空間群を正確に決定することができる．

### 点群の決定

X 線や中性子線は散乱能が低いため，結晶内で 1 回のみ散乱されるという運動学的理論が適用され，多重散乱の効果は消衰補正などで導入される．この場合，散乱強度  $I(hkl)$  は散乱振幅  $F(hkl)$  の 2 乗に比例する．したがって，結晶に中心対称が存在しなくても，結晶面  $(hkl)$  と  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  による回折強度は等しい．つまり回折強度から結晶の中心対称性の有無を判別できない．そのために，X 線，中性子回折では，全 32 種類の点群のうち反転中心を持つ 11 種類の Laue 群しか決定できない．

一方，電子線は散乱能が高く，結晶中での多重散乱を考慮した動力学理論が適用される．この場合，散乱強度  $I(hkl)$  は散乱振幅  $F(hkl)$  の 2 乗に比例せず， $I(hkl) \neq I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  となる．これを利用することで電子線では中心対称の有無が決定できる．

試料として平行平板結晶を考えると，中心対称の有無を含めそれが持つ 10 種類の対称要素の組み合わせは 31 種類の回折群と呼ばれる群をなす．CBED 法では，この 10 種類の対称要素を検出して 31 種類の回折群が全て決定できる．回折群と点群の対応関係が Buxton らにより与えられており，これを利用して CBED 法では，Laue 群でなく 32 種類の点群全てが決定できる．

### 空間群の決定

運動学理論では，結晶の対称要素として螺旋軸や映進面が存在する場合一連の反射が消えて禁制反射となる．運動学的消滅則による禁制反射は，格子系による消滅とは異なり，動力学回折効果（遠回り反射）で強度を持つようになる．しかし，特定の入射方位の条件



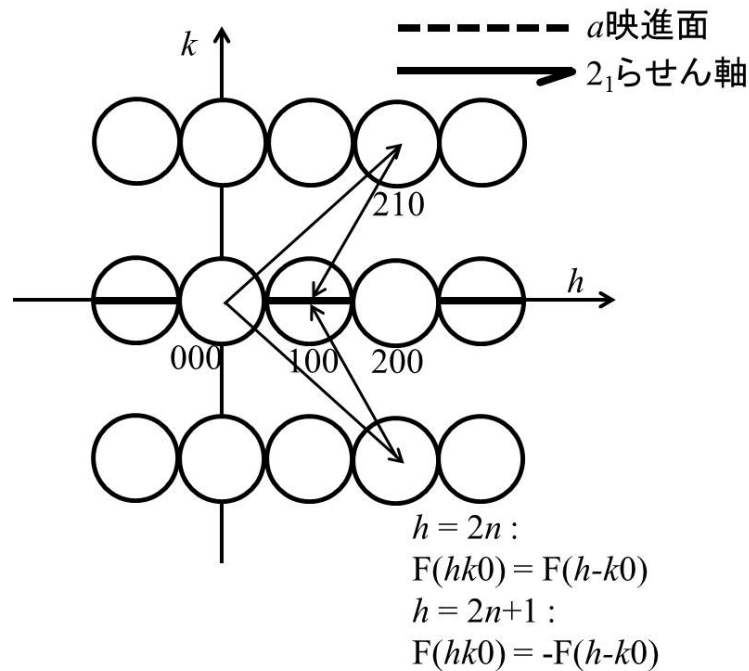


図 2.5: 動力的消滅則の模式図． $a$  映進面や  $2_1$  らせん軸が存在する場合，電子線の多重散乱の経路によっては位相が  $\pi$  ずれるために CBED ディスク内に強度の打ち消しあいによる暗線を生ずる．

では多重散乱 (遠回り反射) した波同士が打ち消し合い、これらの反射の強度の一部に消滅が残り、反射ディスク内に暗線を作る．これを動力的消滅則と呼ぶ．例として  $a$  映進面および  $2_1$  らせん軸が存在する場合の動力的消滅則の模式図を図 2.5 に示す．ZOLZ 反射の CBED ディスクと動力的消滅則による暗線を示している．電子線の多重散乱の経路として、210 反射を通るパスと 2-10 反射を通るパスでは位相が  $\pi$  ずれることによる強度の打ち消しあいが起こり、100 反射に暗線を生じている．CBED 法では動力的消滅則を用いて螺旋軸や映進面の存在を調べ、空間群を正確に決定できる．

### 2.4.3 CBED 図形の歪み補正

イメージングプレート上に撮影された CBED 図形には、電子顕微鏡のレンズとエネルギーフィルターの収差により歪みが存在する．このため撮影された CBED 図形の強度データを解析にしようするためには、この歪みを補正して強度の取り出しを行う必要がある．

CBED 図形の歪みは主に、中間レンズや投影レンズに起因する動径歪み (radial distortion)、投影レンズに起因する螺旋歪み (spiral distortion)、エネルギーフィルターに起因す

る楕円歪み (elliptical distortion) の 3 つに分類される .

### 1. radial distortion

光軸からの距離  $r$  の 3 乗に比例して CBED 図形の各点が動径方向に  $\Delta_{rad}$  ずれる歪 (図 2.6(a))

$$\Delta_{rad} = C_{rad}r^3$$

### 2. spiral distortion

光軸からの距離  $r$  の 3 乗に比例して CBED 図形の各点が方位方向に  $\Delta_{spr}$  ずれる歪 (図 2.6(b))

$$\Delta_{spr} = C_{spr}r^3$$

### 3. elliptical distortion

$x$  軸から角度  $\theta$  傾けた方向を主軸とし , 光軸の中心を原点とする楕円形の歪

$$\begin{aligned}\Delta_{elp,x} &= C_{elp}[r \cos(t + \theta) \cos \theta + r \sin(t + \theta) \sin \theta] \\ \Delta_{elp,y} &= -\frac{C_{elp}}{1 + C_{elp}}[-r \cos(t + \theta) \sin \theta + r \sin(t + \theta) \cos \theta] \\ r &: \text{光軸からの距離} \\ t &: \text{楕円の主軸からの角度}\end{aligned}$$

本研究では CBED 図形の歪みはこれら 3 つの歪みの線形結合であると仮定した . 実験データのディスクの位置 , 入射方向 , 格子の軸長 , 軸角から計算した各ディスク位置を最小二乗法によりフィッティングし , 4 つの歪みパラメータ ( $C_{rad}$  ,  $C_{spr}$  ,  $C_{elp}$  ,  $\theta$ ) に加えて , 光軸中心の座標 , 透過ディスクの座標 , 基準となる逆格子ベクトルを決定した . 歪みパラメータ決定後 , フィッティングに用いる実験データを各反射ごとに 2 次的に切り出した .

## 2.4.4 非弾性散乱によるバックグラウンド強度の除去

### 非弾性散乱の種類

電子回折図形には , 弾性散乱強度に加えて非弾性散乱強度が重なっている . 動力学回折理論により計算される回折強度は弾性散乱による強度であるため , 定量的な解析を行うためには実験で得た回折強度から非弾性散乱の寄与を取り除く必要がある . 非弾性散乱は主に , プラズモン励起 , 電子のバンド間遷移 , 内殻電子励起 , 格子振動の励起が存在する . 最も散乱断面積が大きいプラズモン励起など , 損失エネルギー  $\Delta E$  が  $10\text{eV}$  以上の非弾性散乱電子は  $\Omega$  フィルターにより除去することができるが , 格子振動の励起に起因する熱

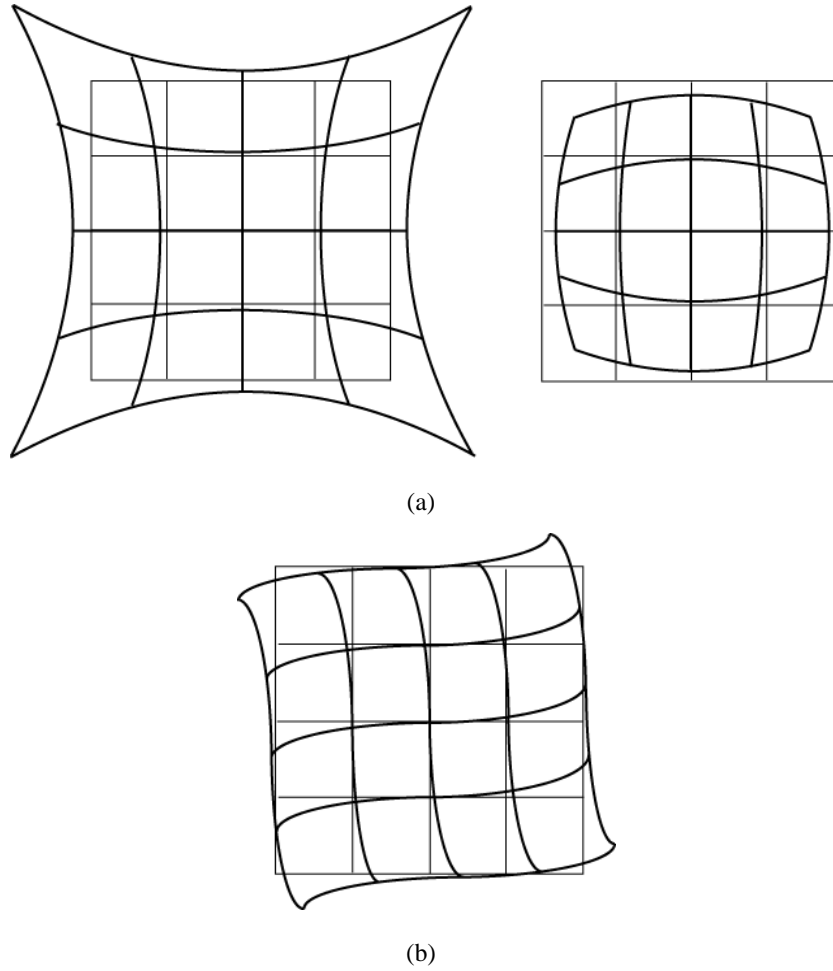


図 2.6: (a)radial distortion . 左図  $C_{rad} > 0$ (糸巻き歪み) ・右図  $C_{rad} < 0$ (樽型歪み) , (b)spiral distortion . 図は  $C_{spr} > 0$  の場合 .  $C_{spr} < 0$  の場合は右回転の歪みを受ける .

散漫散乱は ,  $\Delta E$  が数  $meV$  から数十  $meV$  程度であるため除去することができず , 弾性散乱電子による CBED 図形にバックグラウンド強度として広がって存在してしまう .

#### バックグラウンド強度の除去方法

CBED 図形に存在するバックグラウンド強度を除去するために反射の外側の強度を参照し , 線形近似でバックグラウンド強度を見積もった . 例として図 2.7 に  $FeCr_2O_4$  低温相  $[100]$  入射の  $10\bar{2}5$  反射を示す .

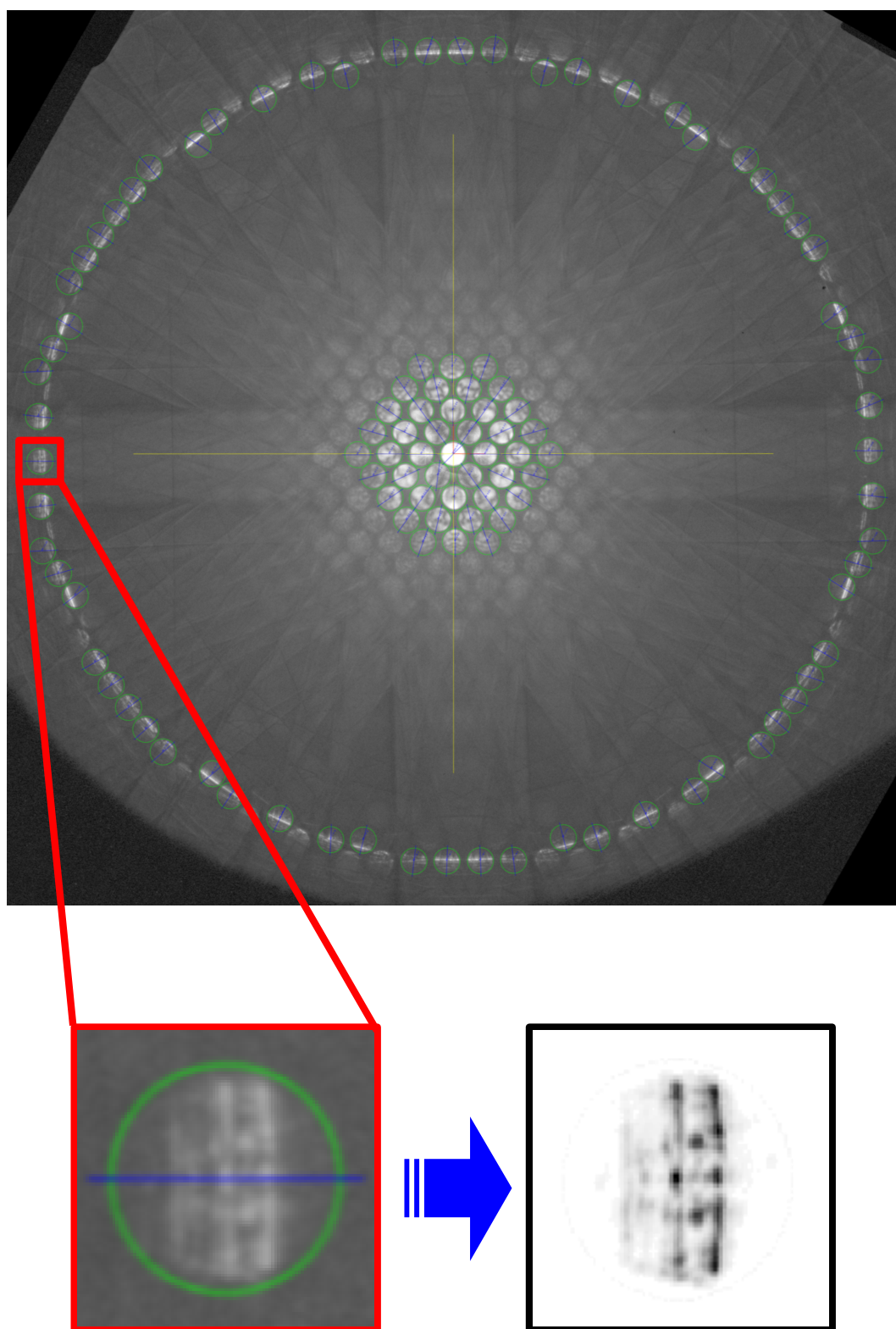


図 2.7: バックグラウンド強度の除去．緑円内の領域を切り出し，青線上のバックグラウンド強度を線形近似で除去する．

## 2.5 各パラメータの精密化

### 2.5.1 動力学的回折理論による強度計算

電子線による回折強度計算は多重散乱による効果を考慮する必要がある．回折現象に対する理論は，結晶中で回折が一度しか起きないとする運動学的回折理論と多重散乱を含む動力学回折理論がある．本研究で用いた動力学回折理論の詳細については付録 A 参照とする．

### 2.5.2 精密化の方針

非線形最小二乗法として修正 Marquardt 法 (詳細は付録 C を参照) を用いて，実験と計算による強度の残差二乗和  $\chi^2$  が最小になるように各パラメータを精密化する．

$$\chi^2 = \sum_{i=1} w_i [I_i^{exp} - s \cdot I_i^{cal}(\mathbf{r}, B, F_g)]^2$$

$I_i^{exp}$  :  $i$  番目の実験強度

$\sigma_i$  :  $i$  番目の実験誤差

$$w_i = \frac{w_{LZ}}{\sigma_i^2} : \text{重み}$$

$I_i^{cal}(\mathbf{r}, B, F_g)$  :  $i$  番目の計算強度

$\mathbf{r}$  : 原子位置

$B$  : 温度因子

$F_g$  : 結晶構造因子

$s$  : 実験値と計算値の絶対値を合わせるためのスケール因子

実験と計算の一致の程度を示す指標として，次式の GOF (Goodness Of Fit) を用いた．

$$GOF = \sqrt{\frac{\chi^2}{N - M}}$$

$N$  : データ点の総数

$M$  : 精密化する解析パラメータの総数

ここで，実験強度と計算強度の全てのデータ点が実験誤差の範囲内で一致した場合， $\chi^2 \sim N$  となり， $GOF \sim 1$  となる．実際には，実験と計算のパターンが十分一致していると判断される場合にも GOF は 1 より大きい値をとっており，現状では式 (2.1) による誤差評価が小さすぎると考えられる．GOF は解析結果が妥当であるかを判断する上で重要な指針であり，パラメータ変化後に有意な GOF の減少があるかがポイントとなる．

ここで  $i$  番目の実験誤差  $\sigma_i$  は次式を用いて評価した．

$$\sigma_i^2 = \sigma_{i,IP}^2 + \sigma_{i,bg}^2 \quad (2.1)$$

$\sigma_{i,IP}$  や  $\sigma_{i,bg}$  はそれぞれ  $i$  番目の実験データに対するイメージングプレートの電子線検出の誤差とバックグラウンド強度除去の誤差である．実験データ上の任意のピクセル  $i$  におけるイメージングプレート上の検出電子数を  $I_i$  とすると， $\sigma_{i,IP}$  は Poisson 分布より  $\sigma_{i,IP} = \sqrt{I_i}$  と仮定した．また， $\sigma_{i,bg}$  は，バックグラウンド強度を近似する直線を決める際に指定したディスク外の 2 点の各近傍の数ピクセルの強度の標準偏差とした．

### 2.5.3 入射電子の加速電圧の決定

電子回折の強度計算において正確な加速電圧が必要である．電子顕微鏡に表示される加速電圧は，実際の値と若干異なることが多い．そこで格子定数が既知である標準試料の CBED 図形を解析用試料を撮影したときと同じ条件で撮影し，透過ディスクに生じる HOLZ ラインを用いて正確な加速電圧を決定する．動力学回折計算によるシミュレーションを用いて入射電子線の加速電圧変化による HOLZ ラインの間隔比を調べ，実験時に撮影した CBED 図形の HOLZ ラインの間隔と比較して加速電圧を決定する．

本研究では Si を標準試料とし，図 2.8 の HOLZ ラインを用いて加速電圧を決定した．

### 2.5.4 試料厚さの初期値

試料厚さは動力学回折計算には必須のパラメータであり，解析の際には精密化パラメータとして扱う．したがって，実験データを撮影した場所の試料厚さの値の初期値を見積もる必要がある．

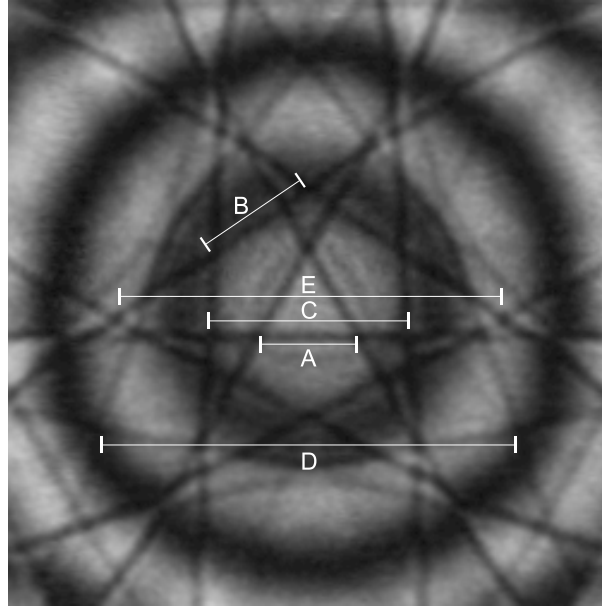
初期構造モデルを用いて様々な厚さに対して計算したシミュレーションと実験データを比較し，GOF が最も良いときの値を試料厚さの初期値とした．

### 2.5.5 温度因子，原子位置の精密化

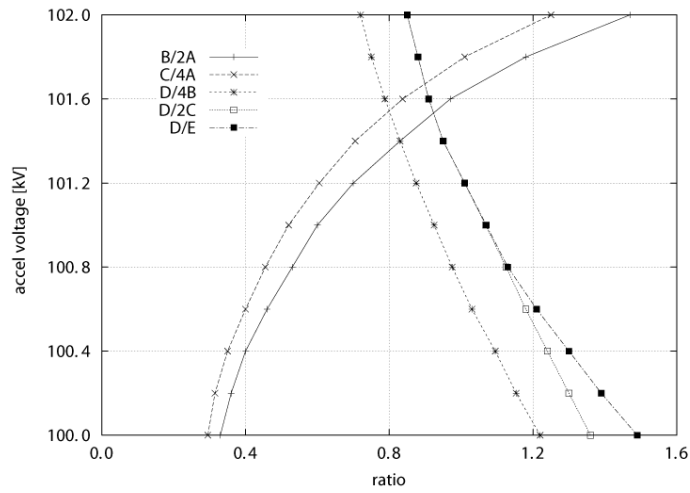
HOLZ 反射は温度因子，原子位置の変化に対して非常に敏感である．したがって温度因子，原子位置を精密化する際には HOLZ 反射の寄与が重要となる．しかし HOLZ 反射の強度はしばしば ZOLZ 反射の強度の  $1/10^2$  倍程度の強度になるため，フィッティング時に HOLZ 反射の強度の重みを上げる必要がある．本研究では  $W_{LZ}$  が

$$\frac{\sum_{ZOLZ} w_i (I_i^{exp})^2}{\sum_{HOLZ} w_i (I_i^{exp})^2} = 0.1 \quad (2.2)$$

となるように反射強度の重みを決定した．



(a)



(b)

図 2.8: (a) Si[111] 入射 CBED 図形透過ディスク , (b) 交点間隔の比と加速電圧

### 2.5.6 結晶構造因子の精密化

ZOLZ 反射は結晶構造因子の変化に非常に対して非常に敏感である．そのため結晶構造因子の精密化の際には  $W_{LZ}$  が

$$\frac{\sum_{\text{ZOLZ}} w_i (I_i^{\text{exp}})^2}{\sum_{\text{HOLZ}} w_i (I_i^{\text{exp}})^2} = 1 \quad (2.3)$$

となるように反射強度の重みを決定した．

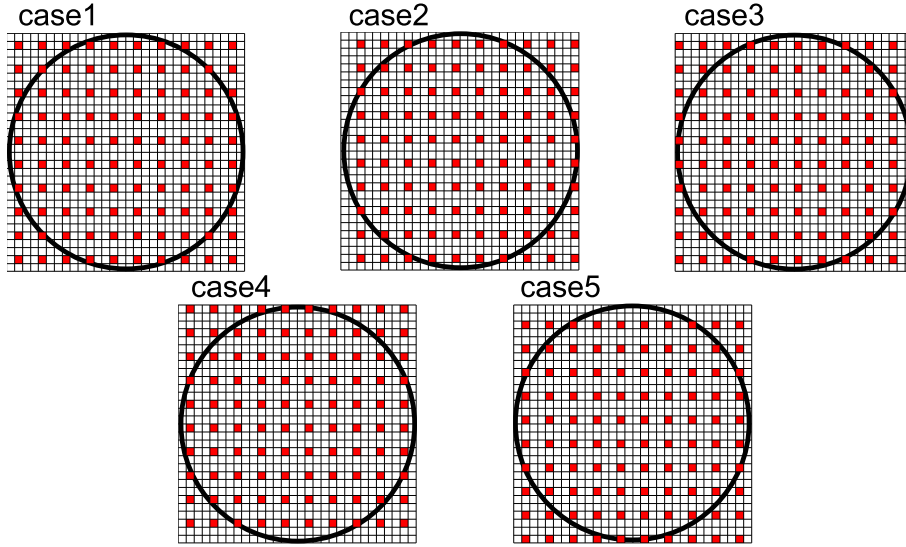


図 2.9: 単一データから複数データを抽出．解析に用いる際のデータの間引き方を変えることで，1 つのデータから 5 つのデータを抽出している．

## 2.6 フィッティング結果の誤差評価

本研究では，フィッティングの際に各ピクセルごとに実験と計算強度の比較を行っているが，イメージングプレートに記録されている全ピクセル数を用いているのではなく，データ点を間引くことで計算時間の短縮を図っている．データの間引き方を変えることで，1 つの CBED 図形から、複数のデータを抽出することができる (図 2.9)．その各データに対するフィッティング結果 ( $A_i$ ) の標準偏差を求め，これをフィッティングの誤差と評価している．本研究ではデータ点を  $\frac{1}{9}$  に間引き，そのうちの 5 つのデータを用いて誤差評価を行った．

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (A_i - A)^2}, A = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5)/5 \quad (2.4)$$

## 2.7 静電ポテンシャル分布，電子密度分布の決定

上記のようにして精密化した温度因子，原子位置，結晶構造因子を用いて静電ポテンシャル分布，電子密度分布を求める方法について述べる．



### 2.7.1 静電ポテンシャル分布

電子線の結晶構造因子  $F_g^e$  は，原子散乱因子を用いて表すと

$$F_g^e = \sum_j f_j^e(s) \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

$\mathbf{g}$ : 逆格子ベクトル

$\lambda$ : 電子線の波長

$2\theta$ : 電子線の散乱角

$s = \sin \theta / \lambda = |\mathbf{g}|/2$

$f_j^e(s)$ : 原子  $j$  の電子線に対する原子散乱因子

$\mathbf{r}_j$ : 原子  $j$  の単位胞内の位置

となるが，核電荷と電子がつくるポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  のフーリエ係数  $V_g$  との間には以下の関係がある．

$$V_g = \frac{F_g^e h^2}{8\pi\epsilon_0 m_e e^2 \Omega} \quad (2.6)$$

$h$ : プランク定数

$\epsilon_0$ : 真空中の誘電率

$m_e$ : 電子の静止質量

$e$ : 電子の電荷

$\Omega$ : ユニットセルの体積

よって精密化した結晶構造因子を用いてフーリエ合成することにより静電ポテンシャル分布を求めることができる．

$$V(\mathbf{r}) = \sum_g \frac{F_g^e \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) h^2}{(8\pi\epsilon_0 m_e e^2 \Omega)} \quad (2.7)$$

つまり電子回折では静電ポテンシャル分布を直接決定することができ，結晶の共有結合や軌道秩序などに起因するポテンシャルの変化は，結晶構造因子の変化として捉えられる．

### 2.7.2 電子密度分布

電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  は Poisson 方程式

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -\frac{|e|}{\epsilon_0} [\rho_n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

$\rho_n(\mathbf{r})$ : 核電荷密度

を用いて静電ポテンシャルから計算することができる．

本研究における解析では Poisson 方程式そのものではなく，それから導き出される Mott-Bethe 関係式を用いた [51]．この関係式は電子線の原子散乱因子  $f^e(s)$  と X 線の原子散乱因子  $f^X(s)$  との関係を表しており，次式のように書ける．

$$f^e(s) = \frac{m_e e^2}{8\pi\epsilon_0 h^2} \cdot \frac{Z - f^X(s)}{s^2} \exp(-Bs^2) \quad (2.9)$$

$Z$  : 原子番号  
 $B$  : 温度因子

一方で，X 線の結晶構造因子  $F_g^X$  は

$$F_g^X = \sum_j f_j^X(s) \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.10)$$

$s = |\mathbf{g}|/2$   
 $f_j^X(s)$  : 原子  $j$  の X 線に対する原子散乱因子  
 $\mathbf{r}_j$  : 原子  $j$  の単位胞内の位置

と表され，電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  と

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}} F_g^X \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$\Omega$  : ユニットセルの体積

の関係がある．

ここで式 2.10 と Mott-Bethe 関係式から

$$F_g^X = -\frac{8\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2} s^2 F_g^e + \sum_j Z_j \exp(-B_j s^2) \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.12)$$

$Z_j$  : 原子  $j$  の原子番号  
 $B_j$  : 原子  $j$  の温度因子

となり，X 線の結晶構造因子と電子線の結晶構造因子との関係式が導かれる．

よって，式 2.11 と式 2.12 より

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}} \frac{8\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2} s^2 F_g^e \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}} \sum_j Z_j \exp(-B_j s^2) \exp(-4\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.13)$$

という関係式が成り立ち，電子線の結晶構造因子  $F_g^e$  から電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  が決定できる．

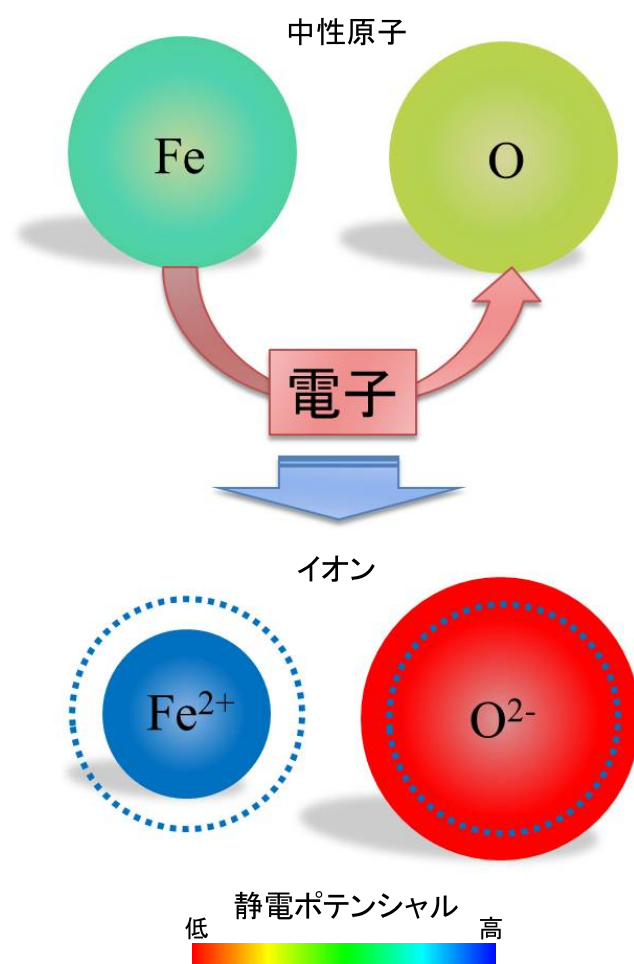
本研究では結晶構造因子を独立なフィッティングパラメーターとして取り入れることで，静電ポテンシャル分布や電子密度分布の異方性も考慮に入れている．

### 2.7.3 静電ポテンシャルや電子密度分布の異方性の効率的な可視化

軌道整列状態に起因する静電ポテンシャルや電子密度分布の異方性を検出を困難にする原因は、非整列状態の球状な分布からのずれが非常に小さいという点である。例えば  $\text{Fe}^{2+}$  の場合、内殻電子と価電子を合わせて 24 個の電子が存在するが、23 個は球状に分布し残りの 1 個のみから発生する異方性を検出する必要がある。そのため静電ポテンシャル分布のみの異方性や電子密度分布のみの異方性からその変化を捉えるのは難しい。そこで本研究では等電子密度面上に静電ポテンシャル分布をカラー表示する方法を用いた。この方法には 2 つの大きな特徴がある。

異なる原子間での比較 図 2.10 は例として Fe と O の場合の模式図を示している。中性原子の場合、原子核の違いに伴い、表示される静電ポテンシャルの値が異なっている。ここでイオンモデルを考え、電子が Fe から O へ移動した場合を考える。Fe サイトでは、電子の減少に伴い、等電子密度面はより原子核の内側へと変化する。これにより表示される静電ポテンシャルの値は高くなる。一方、O サイトでは電子の増加に伴い、等電子密度面はより原子核から外側へと変化する。これにより表示される静電ポテンシャルの値は低くなる。つまり、異なる原子間の場合、中性原子のモデルと比較することにより電子の移動を議論することが可能になる。

ひとつの原子サイトの異方性 図 2.11 ではひとつの原子サイトのみを考える。(a) 図では球対称な電子密度分布の場合を示している。対応する静電ポテンシャル分布も球対称になるため、一様な静電ポテンシャルの値となる。一方、例えば球対称ではなく楕円状に広がった電子密度分布を考える。電子密度分布と静電ポテンシャル分布は Mott 公式を用いて相互に交換可能であり、上下方向の電子密度分布の伸びに対して静電ポテンシャル分布は左右方向への伸びを示す。ここで等電子密度面上に静電ポテンシャル値をカラーで表示すると、電子密度分布が球対称と比較して増加した領域がポテンシャルが低く、つまり赤く表示される。この方法は電子密度分布の変化と静電ポテンシャル分布の変化を効率的に強調しており、球対称な分布からのわずかな変化も明らかにすることができる。



(a)

図 2.10: 等電子密度面上に静電ポテンシャル値をカラー表示した場合の異なる原子間での比較．中性原子のモデルと比較することで電子の移動を議論することができる．

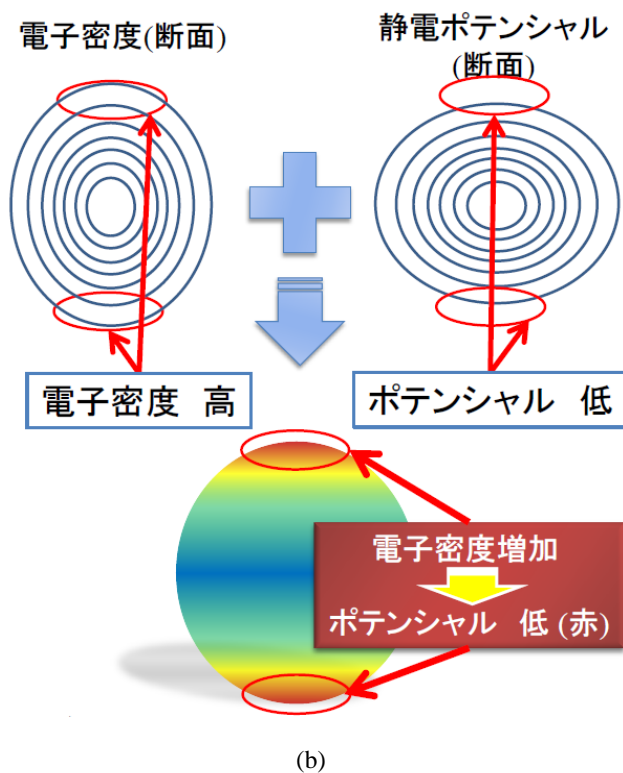
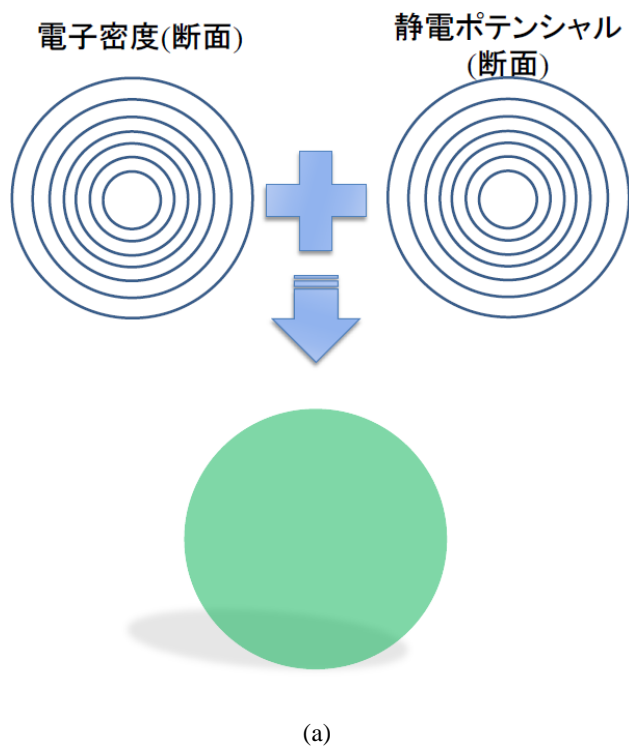


図 2.11: 等電子密度面上に静電ポテンシャル値をカラー表示した場合のひとつの原子サイトの变化 . (a) 球対称な電子密度分布の場合 . (b) 異方的な電子密度分布の場合 . 電子密度分布の変化と静電ポテンシャル分布の変化を効率的に強調することで , 球対称な分布からのわずかな変化を明らかにすることができる .

## 第 3 章

# スピネル型酸化物 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ の結晶構造・静電ポテンシャル分布解析

### 3.1 はじめに

スピネル酸化物  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  は、 $T_c = 135\text{K}$  で室温相の立方晶 (空間群: $Fd3m$ ) から低温相の正方晶へ構造相転移することが報告されている [52]。またこの構造相転移において、 $c$  軸方向の縮みと  $d$  映進面の存在から、全ての Fe 原子の  $3d$  電子で  $3z^2 - r^2$  軌道が選択的に占有されている、軌道整列状態が実現していると考えられている [53]。本章では室温の軌道非整列相と  $135\text{K}$  以下の低温軌道整列相に CBED 法を適用し、軌道整列に伴う静電ポテンシャル分布の異方性の検出を目的としている。軌道整列に伴うわずかな異方性を検出するためには、複数入射の CBED 図形を同時に解析に用いることで 3 次元情報を取り込み、高精度の解析が必要になることが予想される。

本解析は修士課程から一貫して取り組んできたテーマである。修士課程では低温軌道整列相の解析を行った。引き続き博士課程では室温軌道非整列相の解析、orbital scattering factor を用いた仮想的な軌道整列状態のシミュレーションを行った。また、用いる実験データを変更した場合やパラメータを精密化する手順、パラメータの初期値を変更した場合でも同様の解析結果を得られることを確認したうえで、本章の内容は [48] で発表している。

### 3.2 相転移と軌道整列状態

室温相立方晶の構造を図 3.1 に示す。 $\text{Fe}^{2+}$  イオンは  $\text{O}^{2-}$  イオン 4 配位の四面体サイト、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンは  $\text{O}^{2-}$  イオン 6 配位の八面体サイトに位置している。 $3d$  軌道は球対称場では 5 重に縮退しているが、周りの酸素の作る配位子場により 2 つに分裂する。四面体サイト

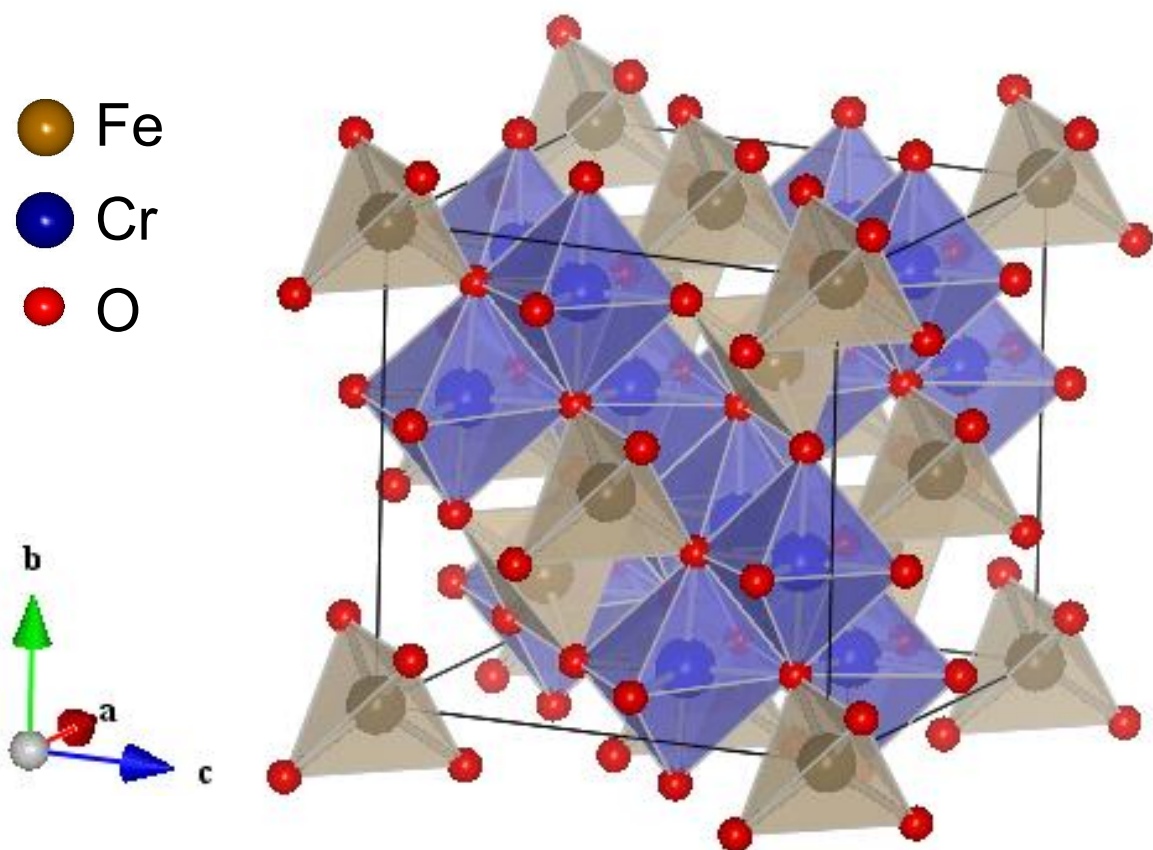
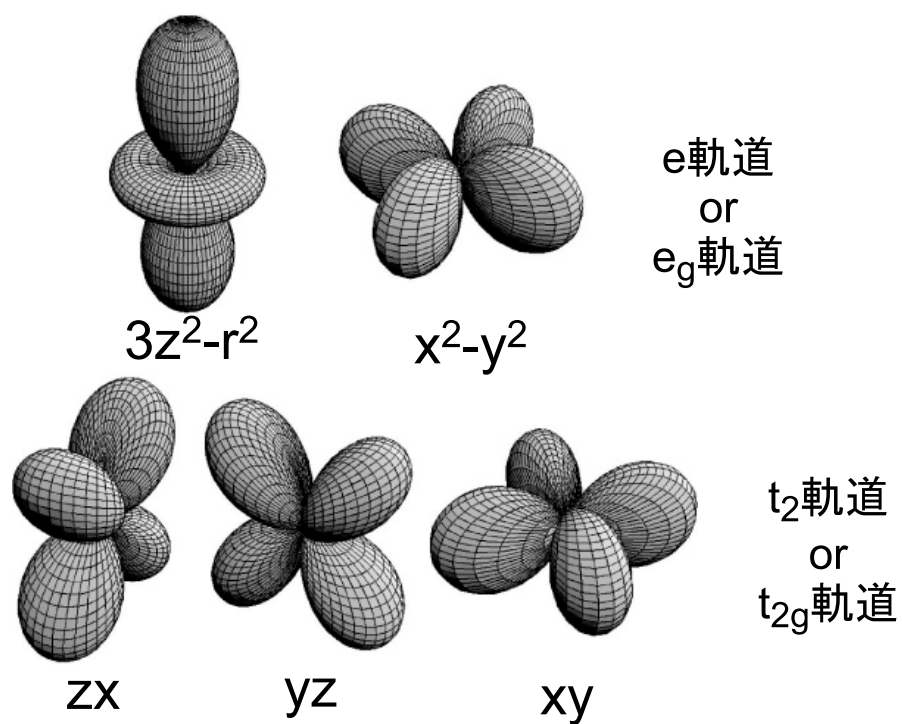


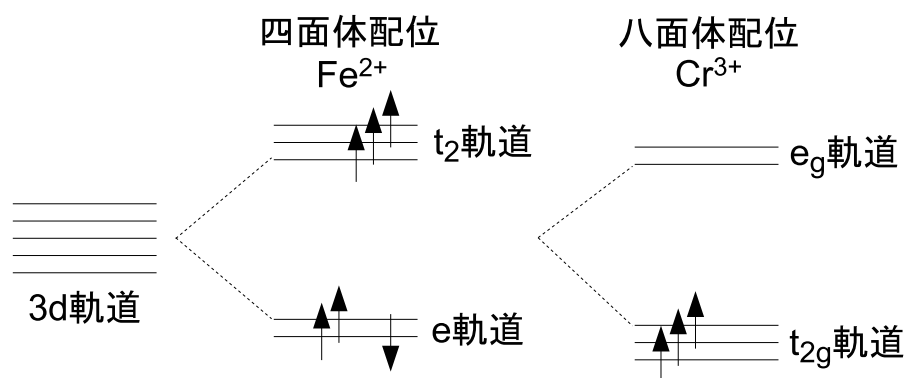
図 3.1: 室温相立方晶  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の結晶構造．酸素の作る四面体サイトの中心に Fe が，八面体サイトの中心に Cr がある．

では  $t_2$  および  $e$  軌道，八面体サイトでは  $t_{2g}$  および  $e_g$  軌道に分裂するが，配位している酸素イオンとの距離と各軌道の形状により，それぞれの軌道の縮退は解かれる (図 3.2)．

3 重に縮退した Fe サイト  $t_2$  軌道および Cr サイト  $t_{2g}$  軌道に対して，Fe サイト  $e$  軌道では 2 重縮退した軌道に 3 つの電子が入る．3 つ目の電子が  $e$  軌道の  $3z^2 - r^2$  軌道もしくは  $x^2 - y^2$  軌道のどちらの軌道を占有するかという自由度を持っている．この系では協力的 Jahn-Teller 歪みにより縮退が解け，全ての  $e$  軌道において 3 つ目の電子が  $3z^2 - r^2$  軌道を占有した軌道整列状態が実現していると考えられている．また同時に立方晶から正方晶への構造相転移が報告されている．低温正方晶の空間群は本研究に先立ち CBED 法により  $I4_1/amd$  と決定した．低温相と室温相の Tetragonal 軸と Cubic 軸の変換は， $a_t = a_c + b_c$ ， $b_t = -a_c + b_c$ ， $c_t = c_c$  である．また，HOLZ ラインを用いて，低温相の格子定数を  $a = 5.93(2)\text{\AA}$ ， $c = 8.26(3)\text{\AA}$  と決定した [48]．



(a)



(b)

図 3.2: (a)3d 軌道 , (b)3d 軌道の四面体配位および八面体配位での配位子場分裂 .  $Fe^{2+}$  イオン  $3d^6$  は e 軌道に軌道自由度を持つ .



### 3.3 実験

#### 3.3.1 試料

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  単結晶試料は東北大学多元物質科学研究所の有馬孝尚教授に提供していただいた．単結晶作成方法は化学気相輸送 (Chemical Vapor Transport: CVT) 法によって行われた．CVT 法とは，石英管中に原料 (もしくは多結晶) と輸送剤を混入し，石英管内に温度差をつけて加熱することにより低温側に単結晶を育成させる方法である．まず原料となる  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  多結晶 4.2g と輸送剤として  $\text{CrCl}_3$  0.1g を石英管に入れ真空封入した．次に電気炉の端に石英管を置くことで高温側 (原料側) 1100 - 低温側 (成長側) 1000 の温度勾配をつけて約 3 週間加熱した．最大で 1mm 角程度の単結晶が成長した．

電子顕微鏡用観察試料は，粉碎後貼り付けにより作成した．単結晶をメノウ乳鉢で粉碎し，約 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  の試料片を得る．実体顕微鏡で観察しながら，各試料片を十分細い銅線などで静電気によりピックアップし，接着剤アラルダイトを用いて Cu メッシュ上に貼り付けることで作成した．その際，電子線が透過しやすいように試料片の向きを注意した．

#### 3.3.2 実験条件

実験はエネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF と 2 軸傾斜室温ホルダーおよび Oxford 社製電子顕微鏡用液体窒素冷却ホルダーを用い，下記の条件で行った．試料温度は液化窒素による冷却と電子線照射による温度上昇から推測される温度である．加速電圧は，十分な高角散乱の強度の取得と動力学回折計算にかかる時間の短縮，およびオメガフィルターの性能を十分に発揮させるという観点から 100kV を選択した．Si を用いた加速電圧の測定から，正確な加速電圧を見積もった．エネルギースリット幅は各レンズ条件において高角散乱を取り込むために十分なスリット幅とした．

- 試料温度：300K, 90K
- 加速電圧：101.05kV
- エネルギースリット幅：0  $\pm$  10eV

#### 3.3.3 実験結果

図 3.3 は室温で撮影した， $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の [001] 入射および [110] 入射 CBED 図形である．CBED 図形の whole pattern symmetry はそれぞれ 4mm および 2mm であり，非常に良い

対称性を示している． $4mm(2mm)$  とは，CBED 図形が 4(2) 回回転対称と 2 種類の鏡映対称を持つという意味である．

低温相においては明瞭なドメイン構造が観測された (図 3.4)．ドメイン境界の幅約  $20nm$  のストライプ状のドメイン構造である．となり合うドメインからの CBED 図形の角度関係から， $90^\circ$  双晶ドメインであることが分かった．

[110] 入射 CBED 図形は図中の赤丸の領域から撮影した．CBED 法は結晶の欠陥やドメイン境界を含む場合に対して，対称性が非常に敏感に変化するため，それらの存在の有無の判別が容易い．ナノメートルサイズの微小領域から回折データを得ることが可能な CBED 法では，このようなドメイン構造が存在する場合でも，単ドメインからのデータ取得が可能である．一方で局所的に特殊な状況でないことを，実験データの再現性から確認している．

低温相では，[110]，[100]，[210] 入射の 3 つの異なる方位の CBED 図形を撮影した (図 3.5 および図 3.6)．CBED 図形の whole pattern symmetry はそれぞれ  $2mm$ ， $2mm$  および  $m$  であり，非常に良い対称性を示している． $2mm$  とは CBED 図形が 2 回回転対称と 2 種類の鏡映対称を持つという意味であり， $m$  とは 1 種類の鏡映対称のみ持つという意味である．また，複数の試料片から同等の実験データが得られることも確認している．

## 3.4 解析条件

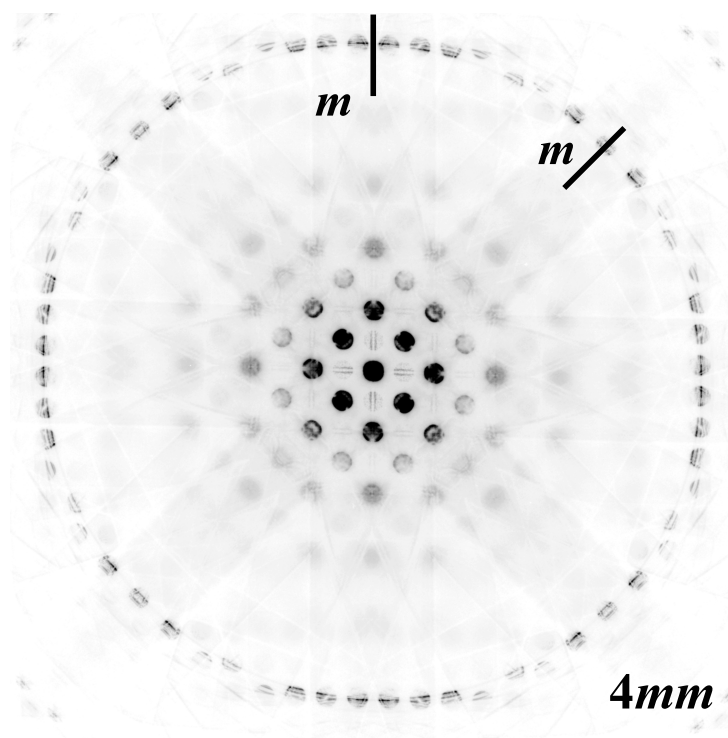
室温相および低温相の解析条件を以下に記述する．

### 3.4.1 試料厚さの初期値

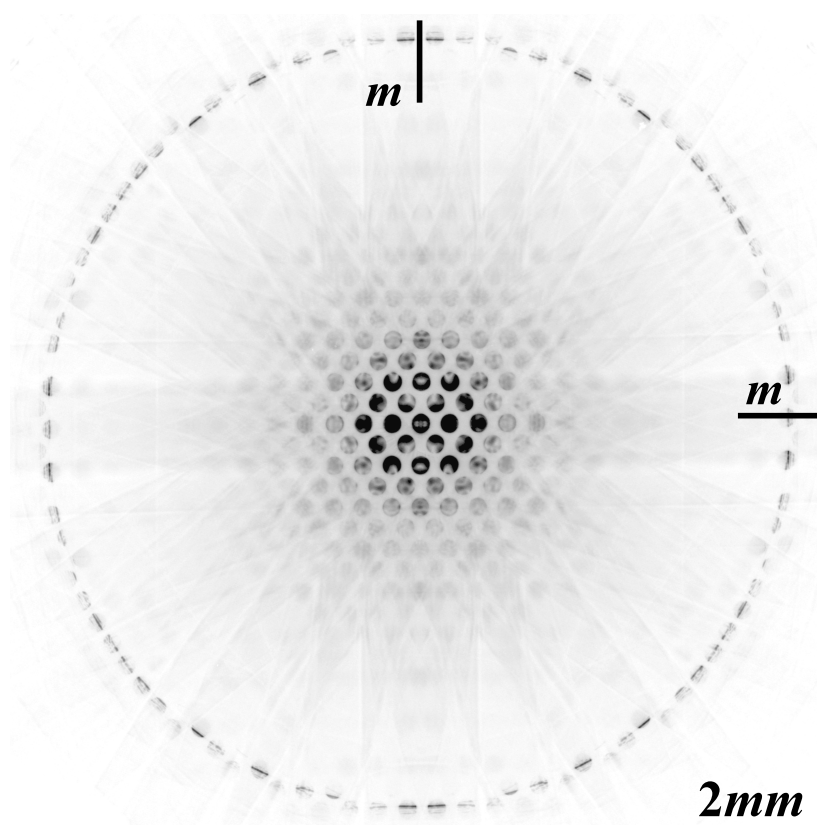
試料の厚さは動力学回折計算には必須のパラメータであり，解析においては他のパラメータと同時に精密化することを第 2 章で述べた．厚さを変化させながら行ったシミュレーションと実験を比較し，最も GOF が小さいときの厚さを初期値として決定した (図 3.7 および図 3.8)．各入射の厚さの初期値は表 3.1 および表 3.2 とした．

表 3.1: 各入射方位の試料厚さの初期値 (室温相)

入射方位	厚さ ( $\text{\AA}$ )
[001]	990
[110]	940



(a)



(b)

図 3.3: 室温相で撮影した  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CBED 図形 . (a)[001] 入射 , (b)[110] 入射 .

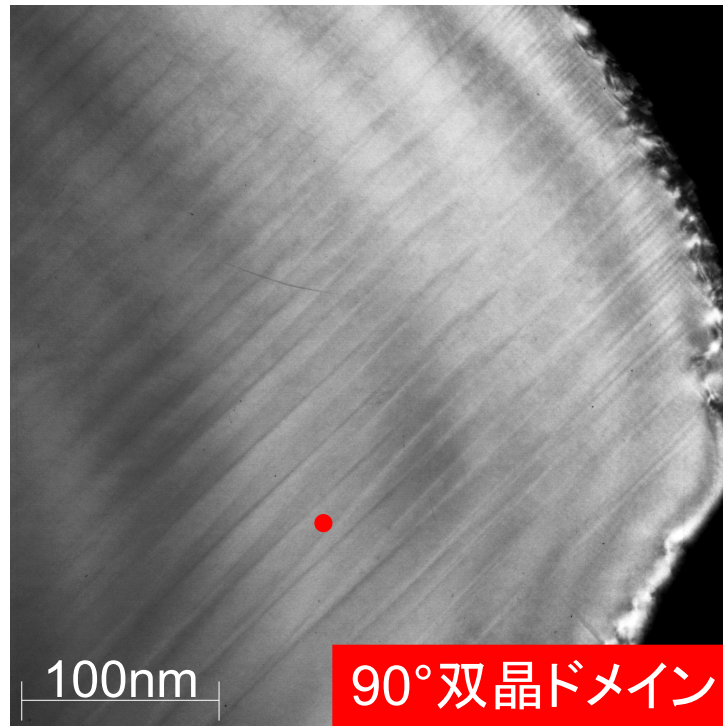


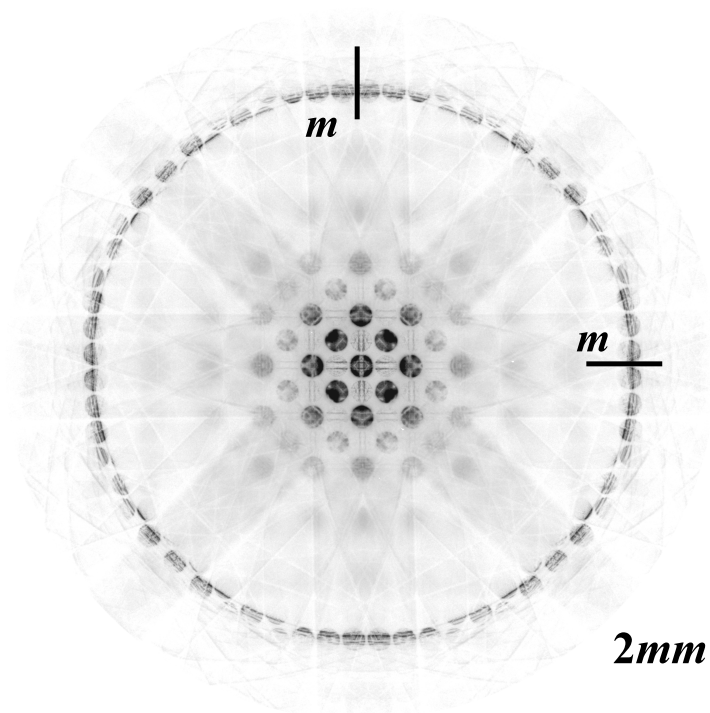
図 3.4: 低温相で幅  $20\text{nm}$  程度のドメイン境界が見られた．図中赤丸の領域から CBED 図形を撮影した．

表 3.2: 各入射方位の試料厚さの初期値 (低温相)

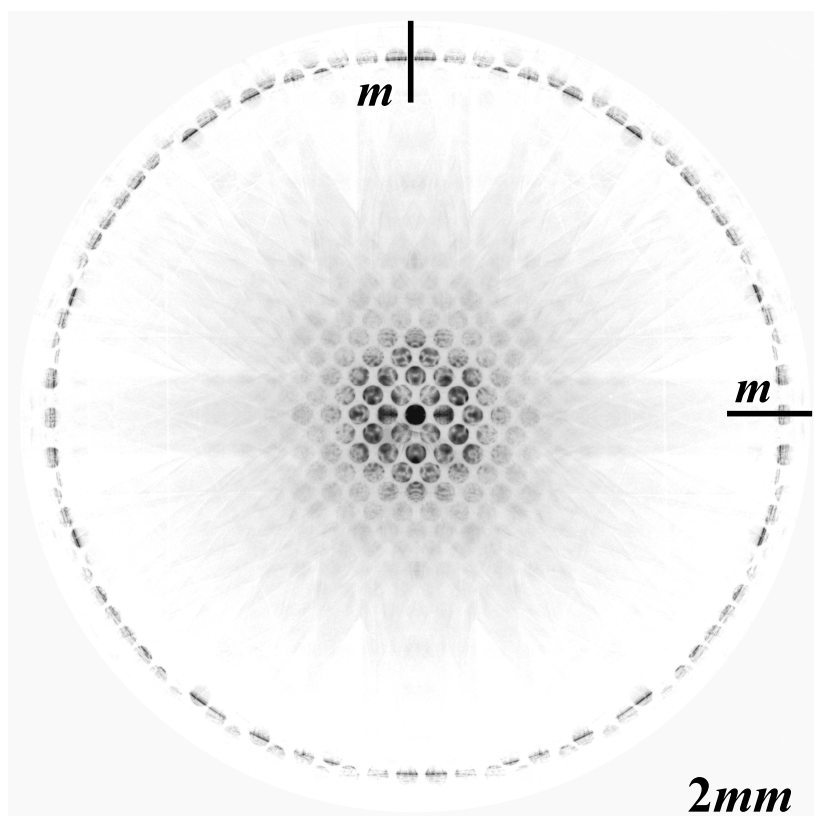
入射方位	厚さ ( $\text{\AA}$ )
[110]	1720
[100]	1260
[210]	1280

### 3.4.2 計算条件

本解析で用いた CBED 図形から切り出した反射ディスク数，反射ディスクの計算点数，計算に取り入れた波の数は表 3.3 および表 3.4 の通りである．ここで，表中の EXACT とは Bethe の Matrix 法で計算する際に厳密に取り入れた波の数である．GBA とは一般化 Bethe 近似 (Generalized Bethe Approximation) を意味し，計算時間短縮のため補正として繰り込んだ励起誤差の大きい反射の数である．一般化 Bethe 近似についての詳細は付録 A を参照のこと．

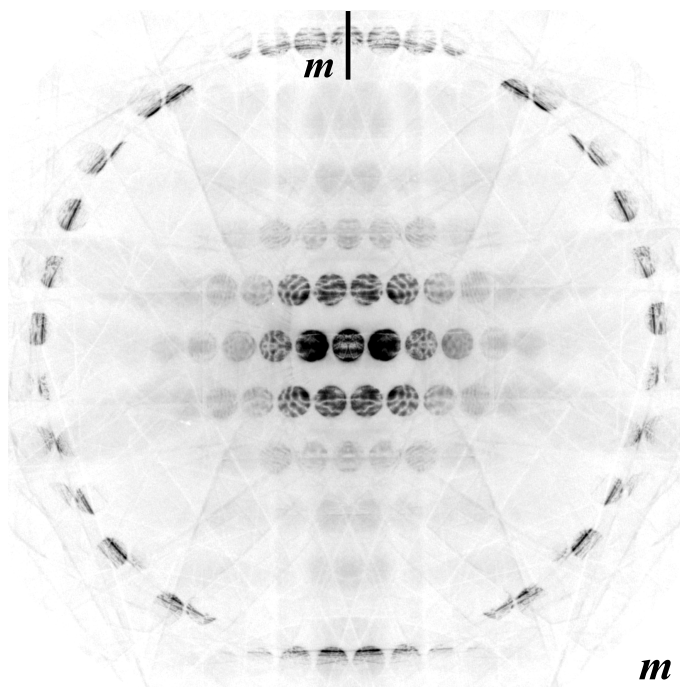


(a)

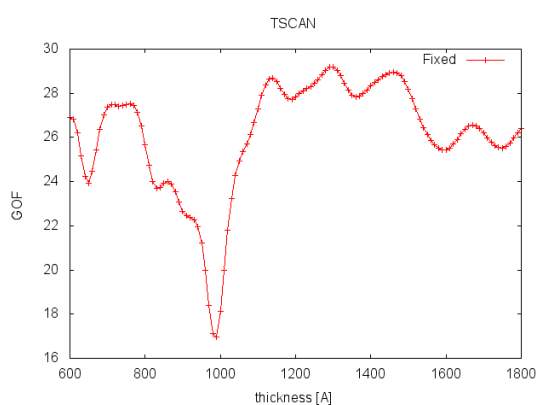


(b)

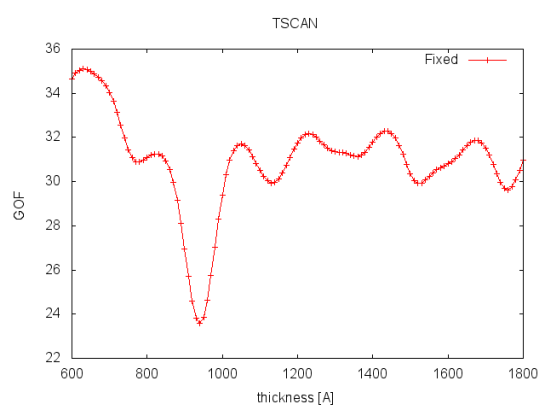
図 3.5: 低温相で撮影した FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CBED 図形 . (a)[110] 入射 , (b)[100] 入射 .



(a)

図 3.6: 低温相で撮影した  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CBED 図形 . [210] 入射 .

(a) [001] 入射



(b) [110] 入射

図 3.7: CBED 図形の厚さに対する GOF の変化 (室温相)

## 3.5 結果

### 3.5.1 CBED 図形のフィッティング結果

フィッティングはまず各入射方位単独で行った．これは反射の切り出しの位置を補正するためである．続いて撮影した全ての方位を同時に用いてフィッティングを行った．パ

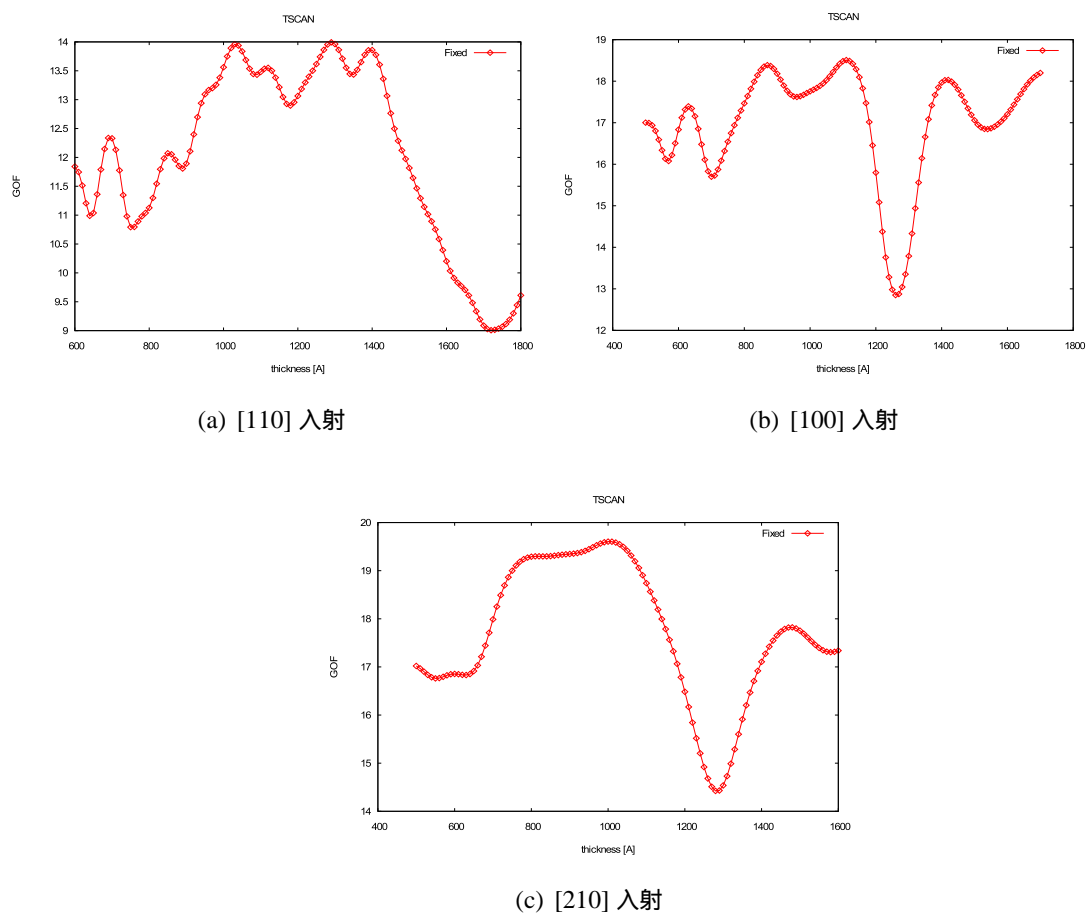


図 3.8: CBED 図形の厚さに対する GOF の変化 (低温相)

表 3.3: 解析で用いた反射ディスク数, 反射ディスクの計算点数, 計算に取り入れた波の数 (室温相)

入射方位		[001]	[110]
反射ディスク数	ZOLZ	25	42
	HOLZ	60	62
反射ディスクの計算点数	ZOLZ	55150	85806
	HOLZ	132360	126666
計算に取り入れた波の数	EXACT	309	451
	GBA	200	258

Independent Atom Model で計算された値を用いた。

精密化する方針として, 原子位置および温度因子と結晶構造因子を交互に精密化し,

表 3.4: 解析で用いた反射ディスク数, 反射ディスクの計算点数, 計算に取り入れた波の数 (低温相)

入射方位		[110]	[100]	[210]
反射ディスク数	ZOLZ	20	40	12
	HOLZ	48	50	36
反射ディスクの計算点数	ZOLZ	7300	12520	5052
	HOLZ	17520	15650	15156
計算に取り入れた波の数	EXACT	577	469	348
	GBA	312	256	192

表 3.5: 解析結果の GOF の値 (室温相)

	GOF		
	TOTAL	ZOLZ	HOLZ
全入射	8.07	6.54	8.92
[001] 入射	10.82	12.40	10.32
[110] 入射	5.08	2.56	6.82

有意な GOF の向上が見られなくなるまで繰り返した。その際に各入射の ZOLZ 反射と HOLZ 反射の重み因子は式 2.2 および 2.3 を満たすように設定した。原子位置・温度因子および結晶構造因子の変化が実質なくなった後、温度因子を等方的なものから異方的な温度因子に変更して再度精密化を行った。

図 3.9 および 3.10 は室温相の CBED 図形の二次元強度分布のフィッティング結果であり、図 3.11～3.13 は低温相の結果である。各コラムは左から、実験、計算、残差を表している。室温相、低温相ともに実験と計算の強度分布は非常に良い一致を示している。また、全体および各入射の GOF の値を表 3.5(室温相) および表 3.6(低温相) に示した。



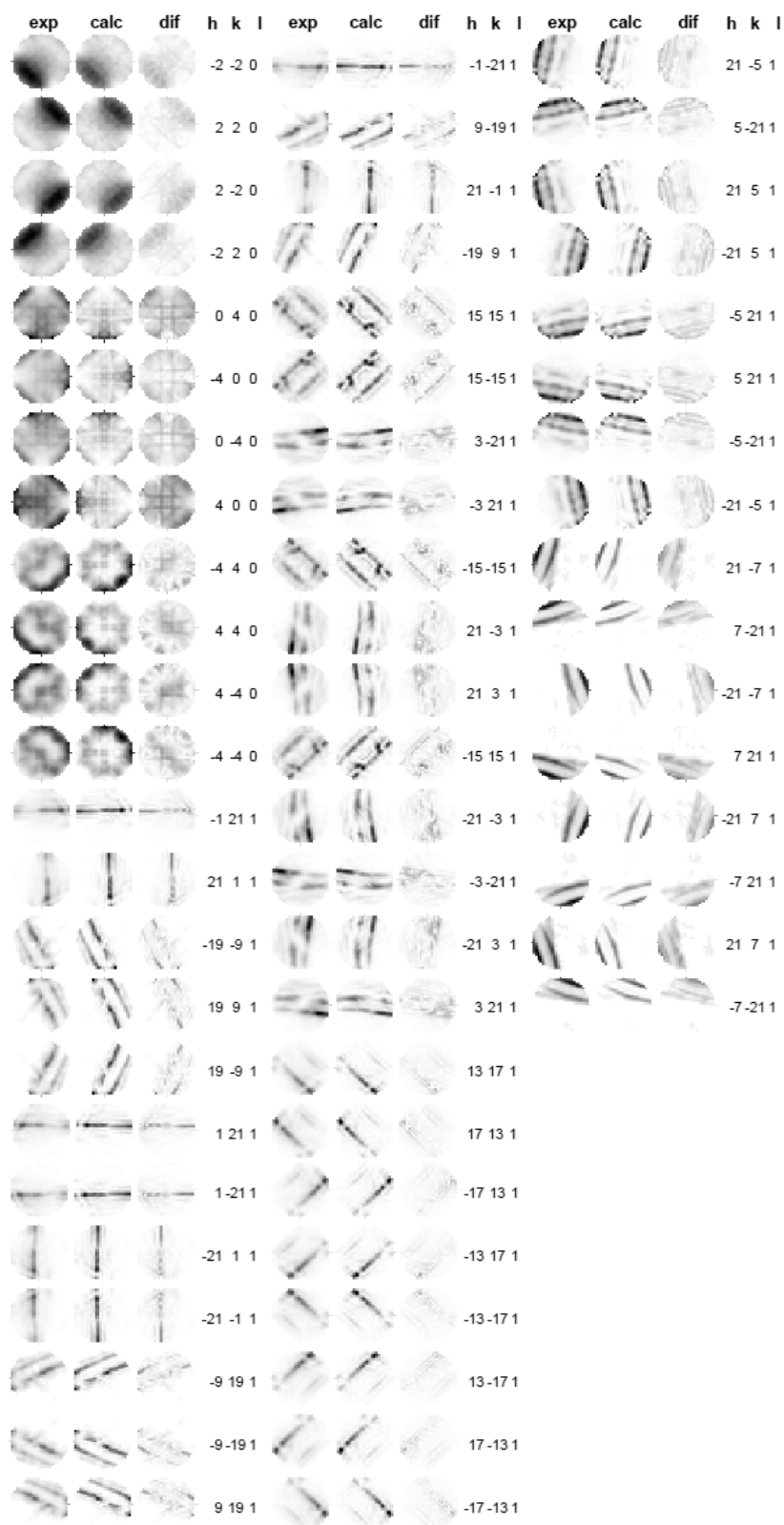


図 3.9: 室温相 [001] 入射 CBED 図形に対するフィッティング結果. exp, calc, dif はそれぞれ実験, 計算, 実験と計算の残差を示す.

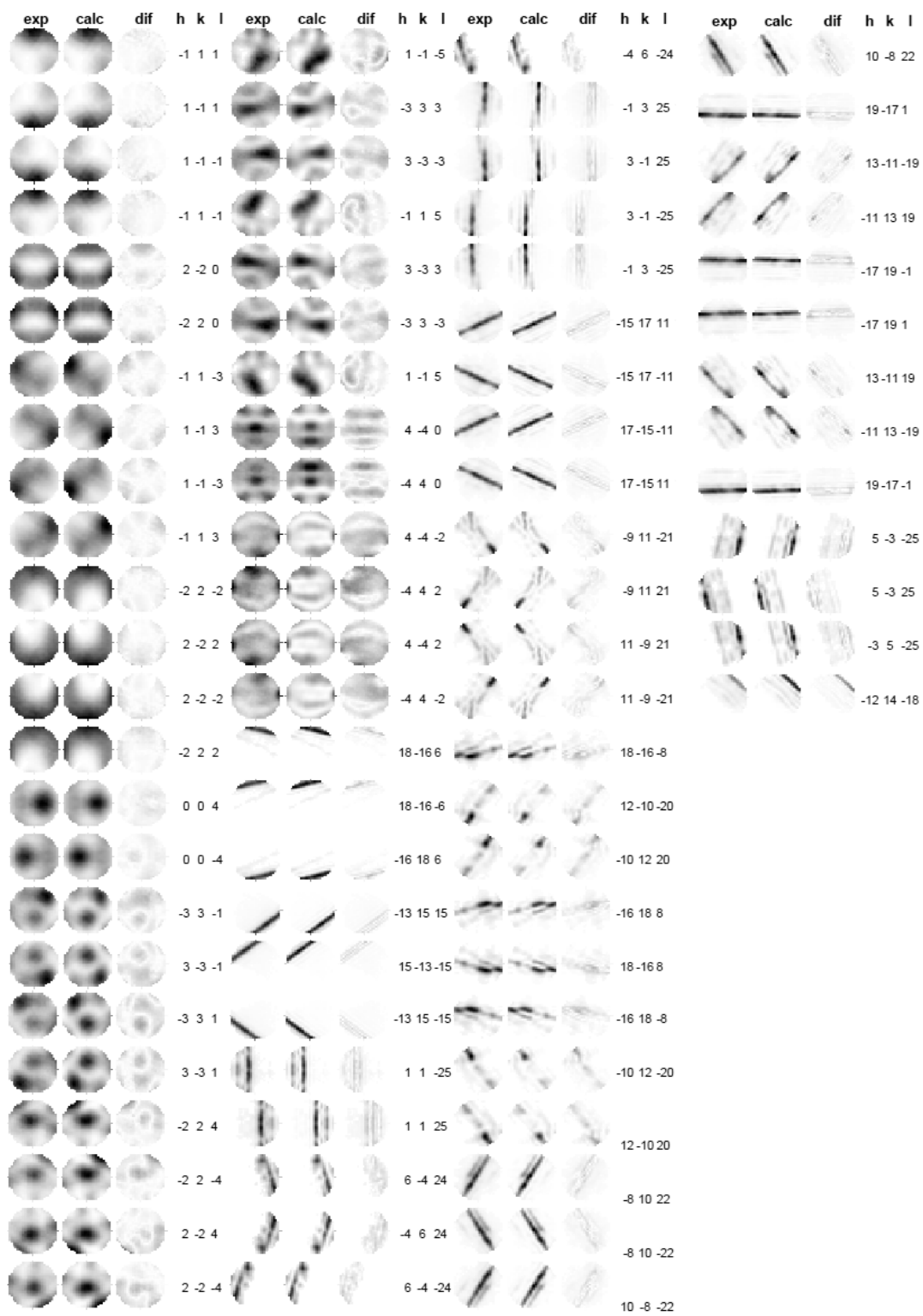


図 3.10: 室温相 [110] 入射 CBED 図形に対するフィッティング結果．exp , calc , dif はそれぞれ実験，計算，実験と計算の残差を示す．

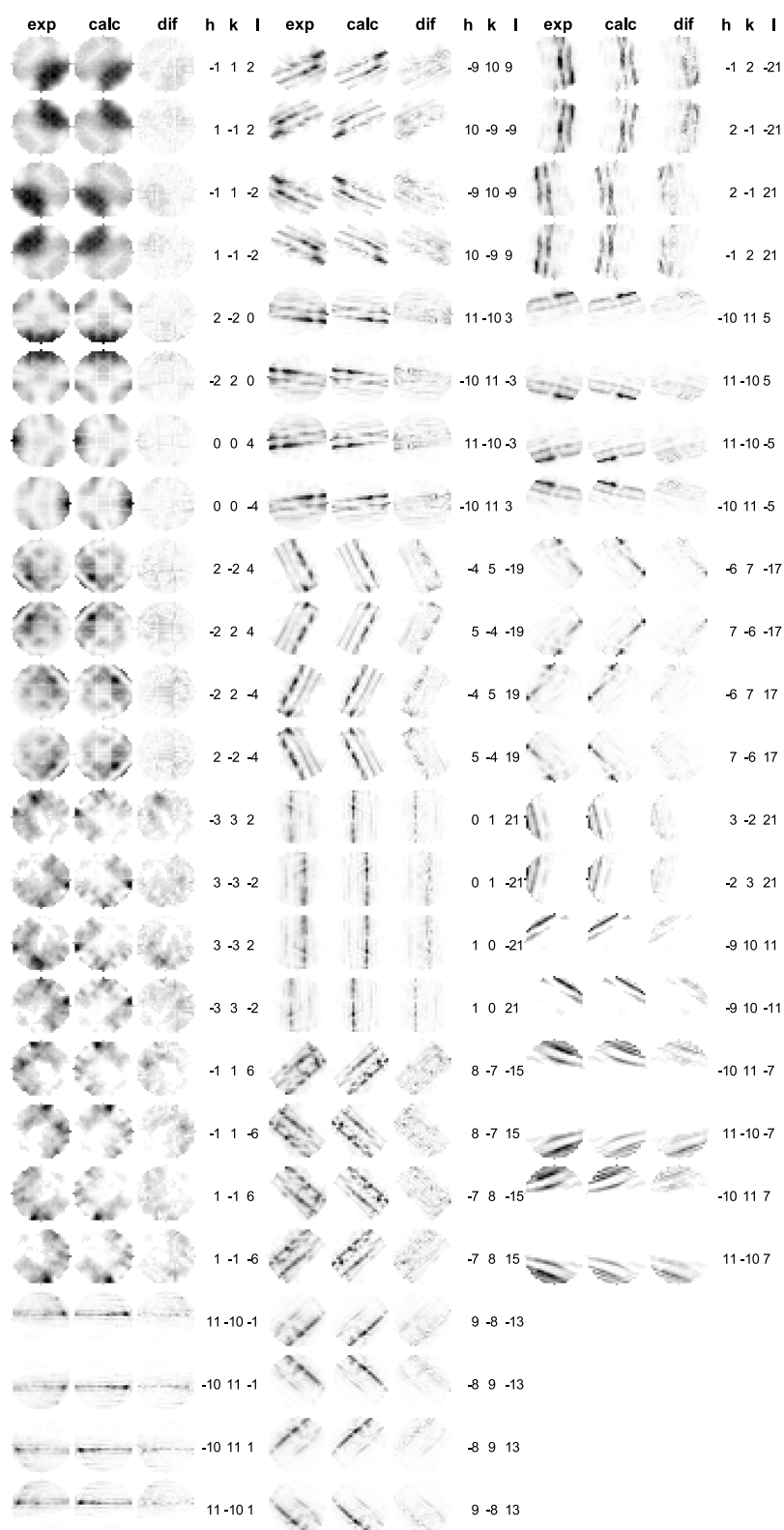


図 3.11: 低温相 [110] 入射 CBED 図形に対するフィッティング結果. exp, calc, dif はそれぞれ実験, 計算, 実験と計算の残差を示す.

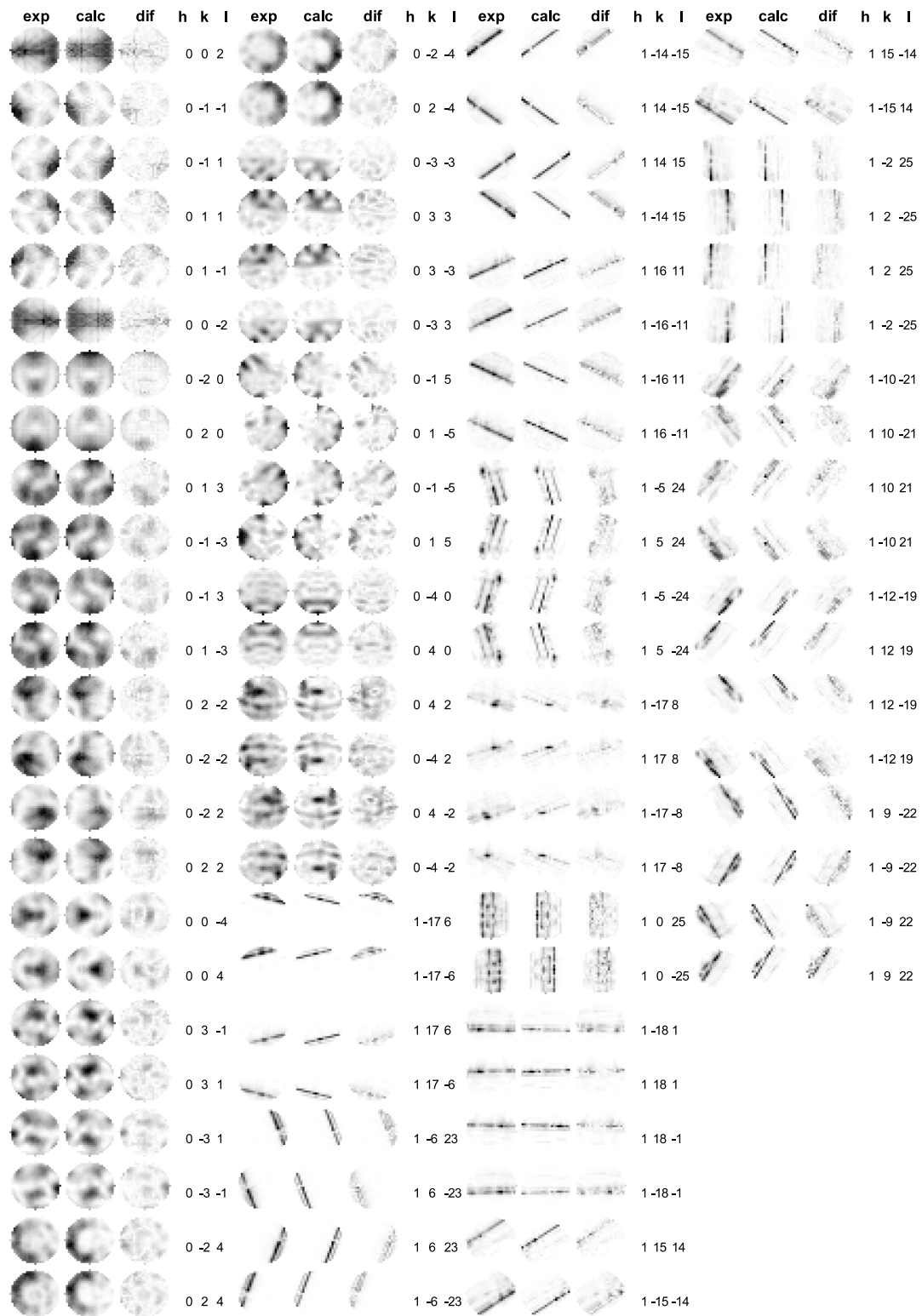


図 3.12: 低温相 [100] 入射 CBED 図形に対するフィッティング結果．exp, calc, dif はそれぞれ実験, 計算, 実験と計算の残差を示す．

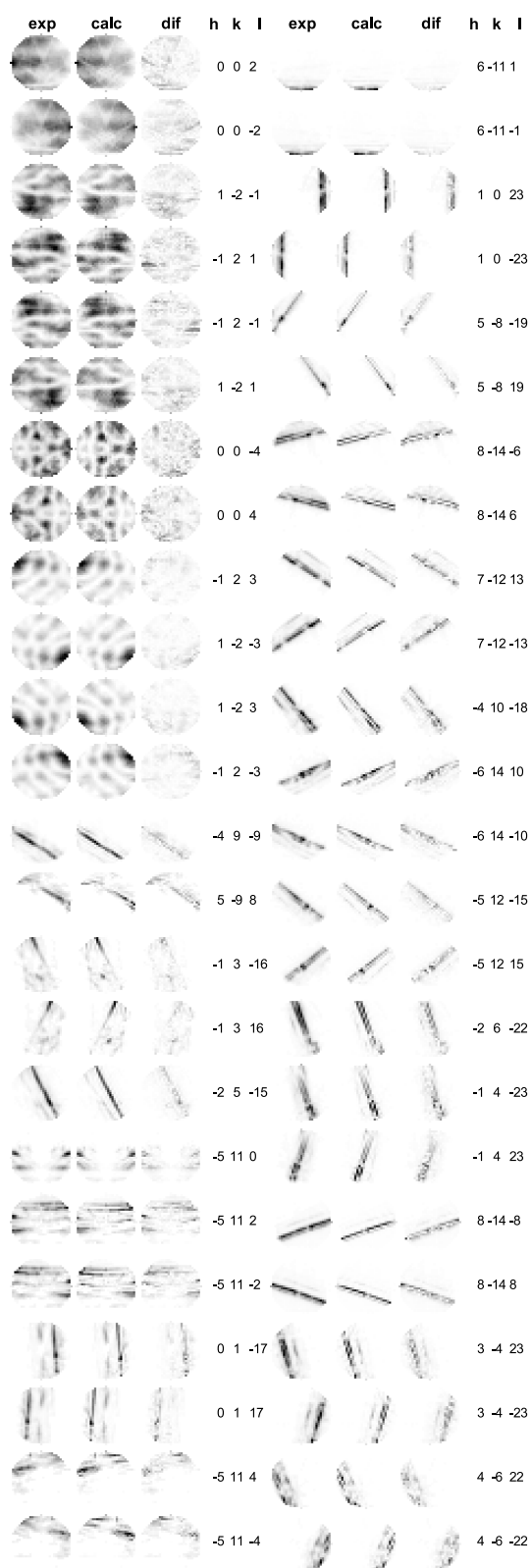


図 3.13: 低温相 [210] 入射 CBED 図形に対するフィッティング結果 . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

表 3.6: 解析結果の GOF の値 (低温相)

	GOF		
	TOTAL	ZOLZ	HOLZ
全入射	7.37	1.99	9.72
[110] 入射	6.96	1.17	10.48
[100] 入射	6.72	1.74	8.30
[210] 入射	8.86	3.36	11.02

表 3.7: FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の原子座標 (室温相)

Atom	Wyckoff position	Coordinate
Fe	8a	0, 0, 0
Cr	16d	5/8, 5/8, 5/8
O	32e	x, x, x

### 3.5.2 結晶構造

#### 室温相

FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 室温相の原子座標を表 3.7 に示す．CBED 法により精密化した異方性温度因子および原子位置を表 3.8 に示した．精密化したパラメータの誤差評価方法は，2.6 で示した方法を用いた．これらのパラメータを用いて描いた結晶構造を図 3.14 に示す．異方性温度因子は各原子位置に楕円で表示している．Fe や Cr はほぼ球体であり異方性はほとんどない．O の異方性も結合の角度を考えると妥当であると考えられる．

表 3.8: 精密化した等方性温度因子および原子位置 (室温相)

Fe	U <sub>11</sub>	0.00611(3) Å <sup>2</sup>
Cr	U <sub>11</sub>	0.00415(3) Å <sup>2</sup>
	U <sub>12</sub>	0.00029(1) Å <sup>2</sup>
O	x	0.26135(4)
	U <sub>11</sub>	0.00590(7) Å <sup>2</sup>
	U <sub>11</sub>	-0.0012(2) Å <sup>2</sup>

#### 低温相

FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 低温相の原子座標を表 3.9 に示す．CBED 法により精密化した等方性温度因子および原子位置を表 3.10 に示した．

さらに上記の等方性温度因子を初期値とし，精密化した異方性温度因子を表 3.11 に示した．これらの精密化したパラメータを用いて結晶構造を図示したのが図 3.15 である．Fe サイトの酸素四面体の角度 (図中青および緑) を見ると，室温相立方晶に比べて c 軸方向に縮んでいることが分かる．3z<sup>2</sup> - r<sup>2</sup> 軌道と酸素の距離は広がっているため，クーロン

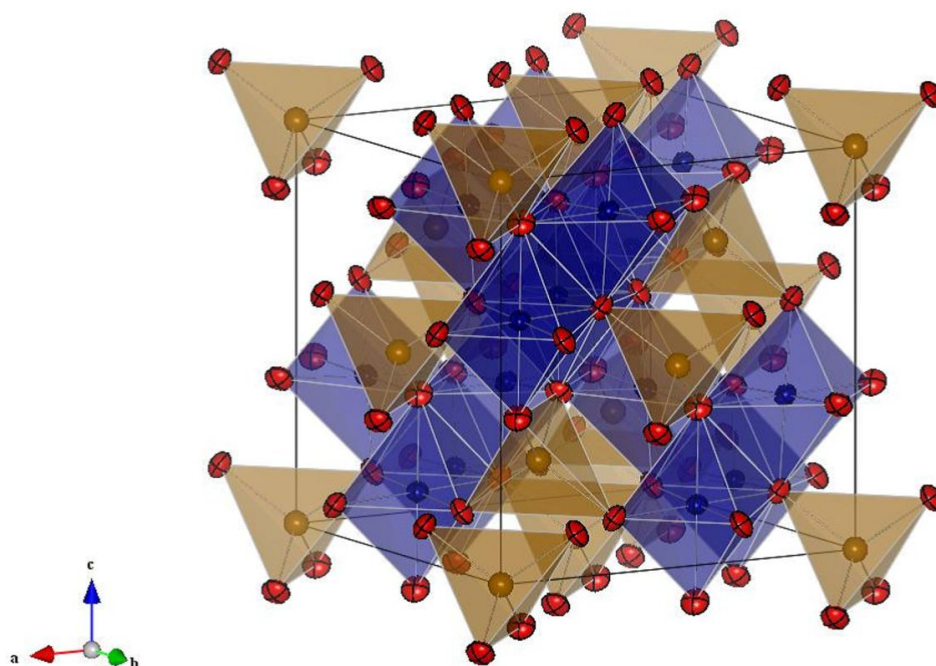


図 3.14: 精密化した温度因子，原子座標を用いて図示した  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の結晶構造 (室温相)

表 3.9:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の原子座標

Atom	Wyckoff position	Coordinate
Fe	4a	0, 3/4, 1/8
Cr	8d	0, 0, 1/2
O	16h	0, y, z

表 3.10: 精密化した等方性温度因子および原子位置

Fe	B	$0.351(3) \text{ \AA}^2$
Cr	B	$0.265(3) \text{ \AA}^2$
O	y	0.0268(3)
	z	0.2594(1)
	B	$0.368(8) \text{ \AA}^2$

反発を考えると  $3z^2 - r^2$  のエネルギー準位が低下する．これは  $3z^2 - r^2$  タイプの軌道秩序状態を示唆する．また，原子の異方的な熱振動に対応する異方性温度因子を各原子位置に



楕円で表示してある．Fe や Cr はほぼ球体であり，室温相と同様に異方性はほとんどない．O の異方性も結合の角度を考えると妥当であると考えられる．

表 3.11: 精密化した異方性温度因子

Fe	$U_{11}$	$0.00463(4) \text{ \AA}^2$
	$U_{33}$	$0.00418(10) \text{ \AA}^2$
Cr	$U_{11}$	$0.0048(4) \text{ \AA}^2$
	$U_{22}$	$0.0034(1) \text{ \AA}^2$
	$U_{33}$	$0.0027(1) \text{ \AA}^2$
	$U_{23}$	$0.000011(2) \text{ \AA}^2$
O	$U_{11}$	$0.0055(7) \text{ \AA}^2$
	$U_{22}$	$0.0034(2) \text{ \AA}^2$
	$U_{33}$	$0.0050(2) \text{ \AA}^2$
	$U_{23}$	$0.00097(5) \text{ \AA}^2$

### 3.5.3 静電ポテンシャル・電子密度分布

#### 室温相

CEBD 法により逆格子ベクトル  $g$  が  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$  までの結晶構造因子を精密化した (表 3.12)．逆格子ベクトルが小さな結晶構造因子から 1 つずつ加えながら精密化を繰り返し，有意なフィッティングの改善が見られる範囲の結晶構造因子を精密化した．

表 3.12: 精密化した低次結晶構造因子 ( $g < 0.59$ )(室温相)

$F_{111}$	$-19.41(3) \text{ \AA}$
$F_{113}$	$-45.71(3) \text{ \AA}$
$F_{004}$	$61.74(3) \text{ \AA}$
$F_{224}$	$-18.11(5) \text{ \AA}$
$F_{220}$	$31.04(1) \text{ \AA}$
$F_{222}$	$18.58(8) \text{ \AA}$
$F_{331}$	$-2.1(1) \text{ \AA}$

精密化した結晶構造因子を用いてフーリエ合成により静電ポテンシャルおよび電子密度分布を求めた．図 3.16 は等電子密度面  $0.8e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表

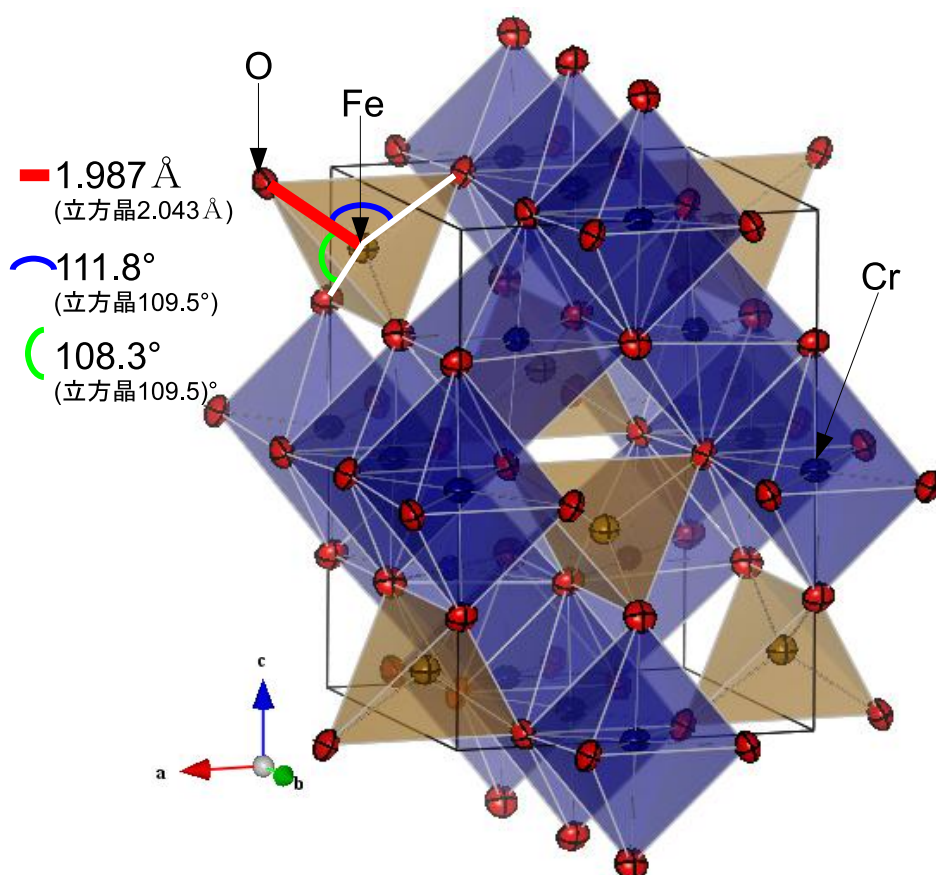


図 3.15: 精密化した温度因子，原子座標を用いて図示した  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の結晶構造

示してある．図 3.17 は，今注目している Fe 原子まわりの詳細を示すために，等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  上に表示を変えたものである．室温軌道無秩序相では，四面体の酸素の方向でポテンシャルが低くなっていることが分かる．この結果は後程低温相の結果や orbital scattering factor を用いたシミュレーションと比較して議論する．

### 低温相

CEBD 法により逆格子ベクトル  $g$  が  $0.59\text{\AA}^{-1}$  までの結晶構造因子を精密化した (表 3.13)．逆格子ベクトルが小さな結晶構造因子から 1 つずつ加えながら精密化を繰り返し，有意なフィッティングの改善が見られる範囲の結晶構造因子を精密化した．024 反射より大きな  $g$  を持つ反射については，晶帯軸入射のみの解析では励起誤差が大きいため構造因子の変化に対する感度が低く，GOF の有意な向上は見られなかったため，今回の解析では用いていない．また， $\bar{1}32$  反射は用いた入射方位では含まれないため，中性原子の Independent Atom Model により計算された値を用いた．

精密化した結晶構造因子を用いてフーリエ合成により静電ポテンシャルおよび電子密度

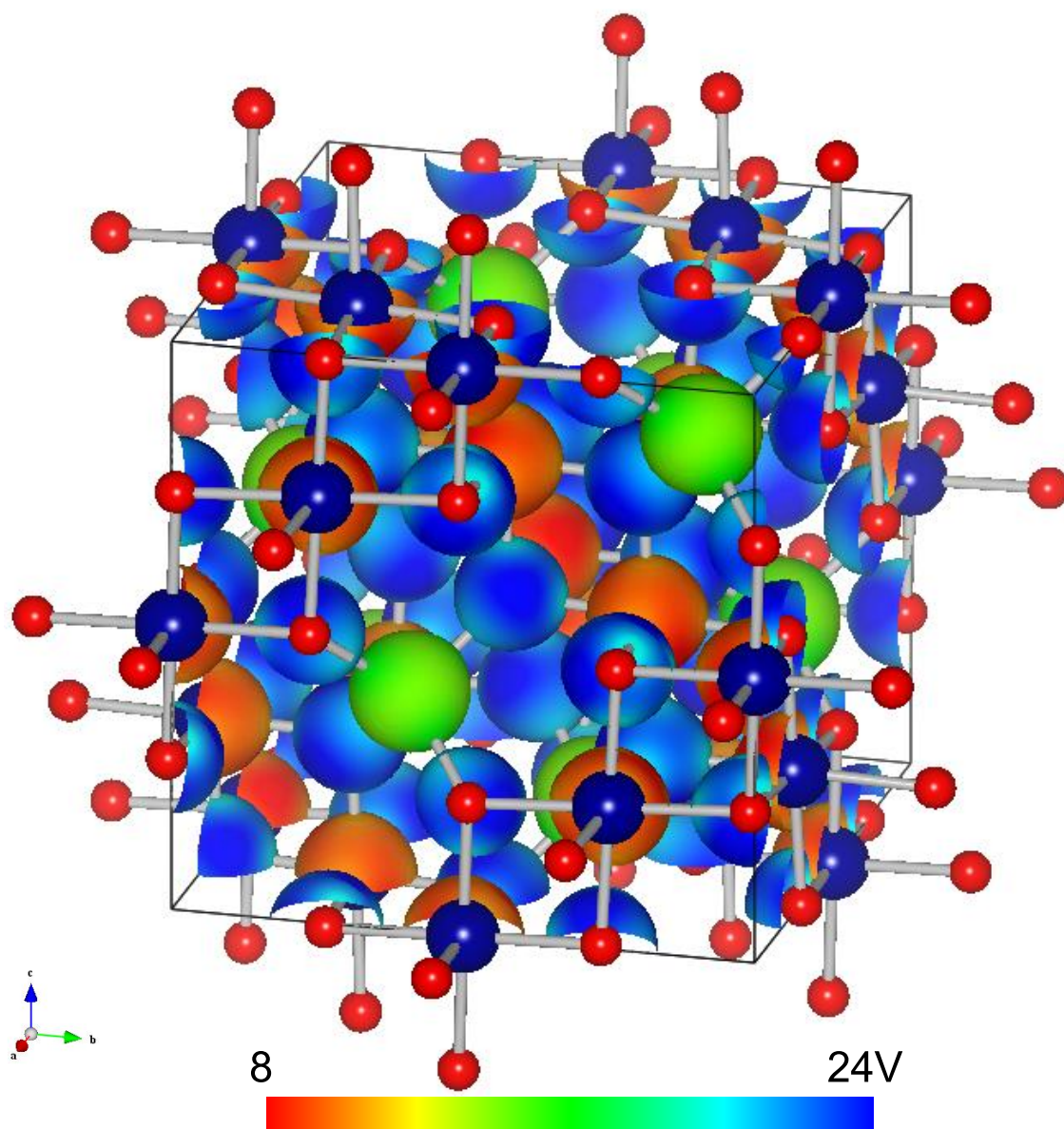


図 3.16: CBED 法により精密化した構造因子を用いて図示した静電ポテンシャル分布．等電子密度面  $0.8e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表示してある．

分布を求めた結果を図 3.18 および図 3.19 に示した．それぞれ  $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面と 20V の等ポテンシャル面を描いている．また，注目している Fe サイトを通る (100) 断面を示した． $3z^2 - r^2$  タイプの軌道整列により，c 軸方向に異方的な分布が見られると予想されるが，明瞭な結果は得られなかった． $\text{Fe}^{2+}$  イオンの全部で 24 個の電子のうちの 1 つの占有軌道による異方性であるので，非常に小さな変化であることが予想される．そこで，その非常に小さな異方性を効率良く強調して表示させるために，2.7.3 で述べた等電子密度面上に静電ポテンシャル値をカラーで表示する方法を用いた．

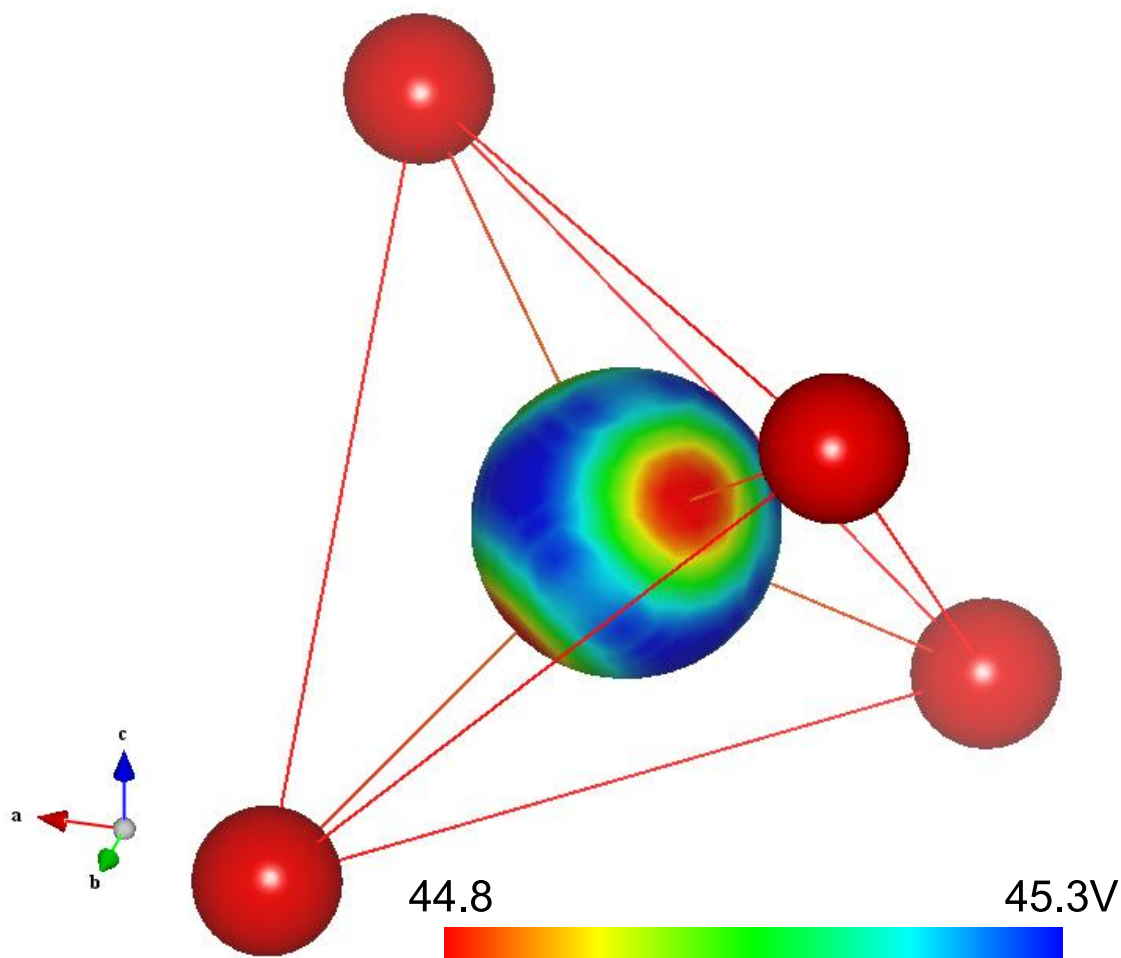


図 3.17: Fe サイトの拡大表示．等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  上の静電ポテンシャル値をカラーで表示してある．

図 3.20 および図 3.21 は等電子密度面  $0.8e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表示している．図 3.20 は中性原子による IAM の計算結果，図 3.21 は CBED 法による解析結果である．中性原子による IAM の計算結果と比較することで，原子間の電子の移動を考えることができる．O 原子は中性原子と比較してポテンシャルが低くなっている．一方，Cr や Fe 原子ではポテンシャルが高くなっていることが分かる．これは Fe や Cr から O に電子が移動していることを示しており，イオンの性になっていることが分かる．さらに Fe は 2 価，Cr は 3 価であり，それらの違いに対応するポテンシャル値の差も分かる．一方で室温相の解析結果である図 3.16 と比較して Fe サイトのポテンシャルは高くなっていることが分かった．

本研究で興味の対象である，Fe サイトについて拡大表示したものが図 3.22 である．等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャルのカラー表示の幅を狭めて表示している．この



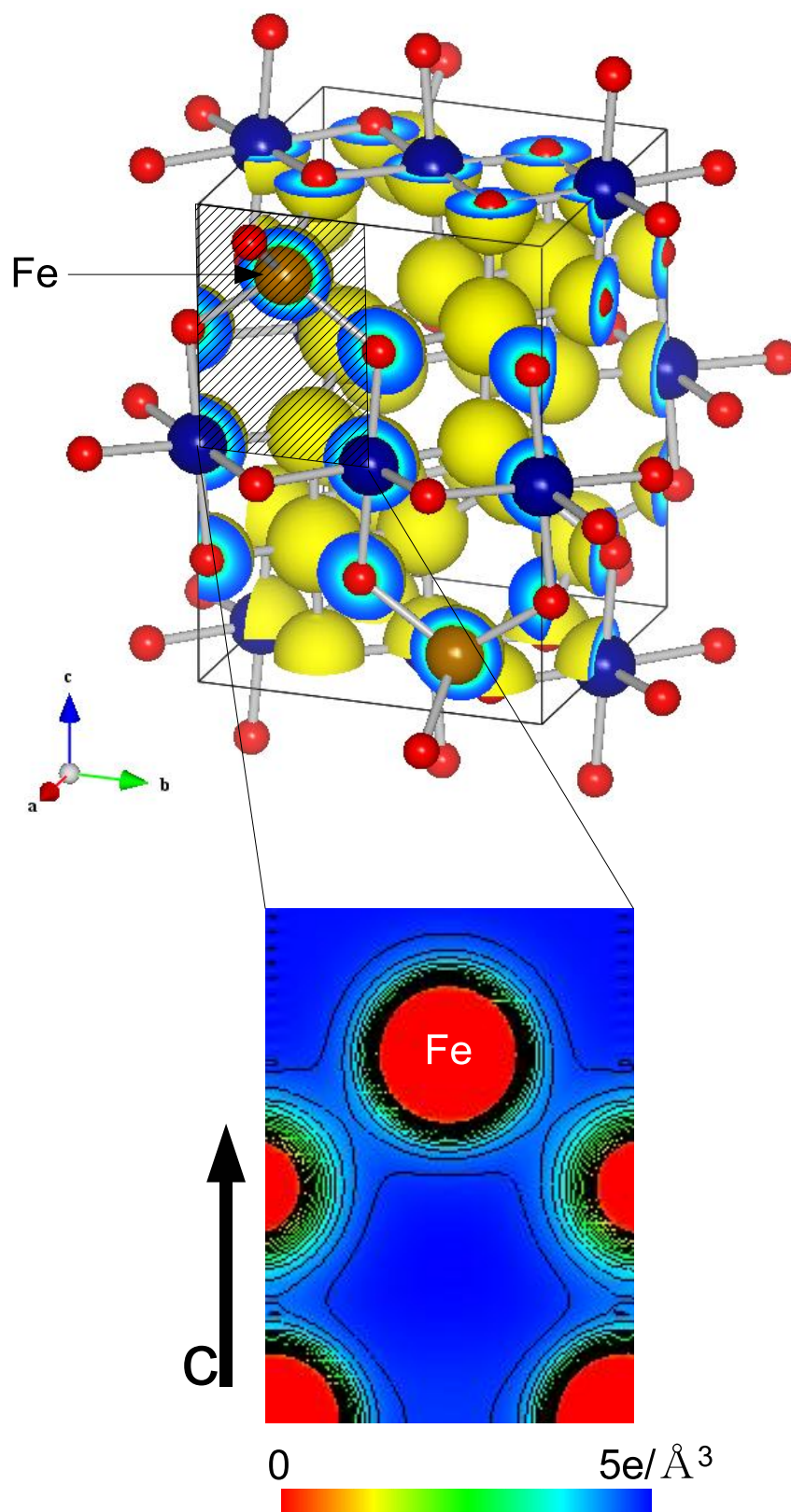


図 3.18: CBED 法により精密化した結晶構造因子を用いて図示した電子密度分布 .  
 $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面を示す . 下図には Fe 原子を切る (100) 断面の一部を示す .

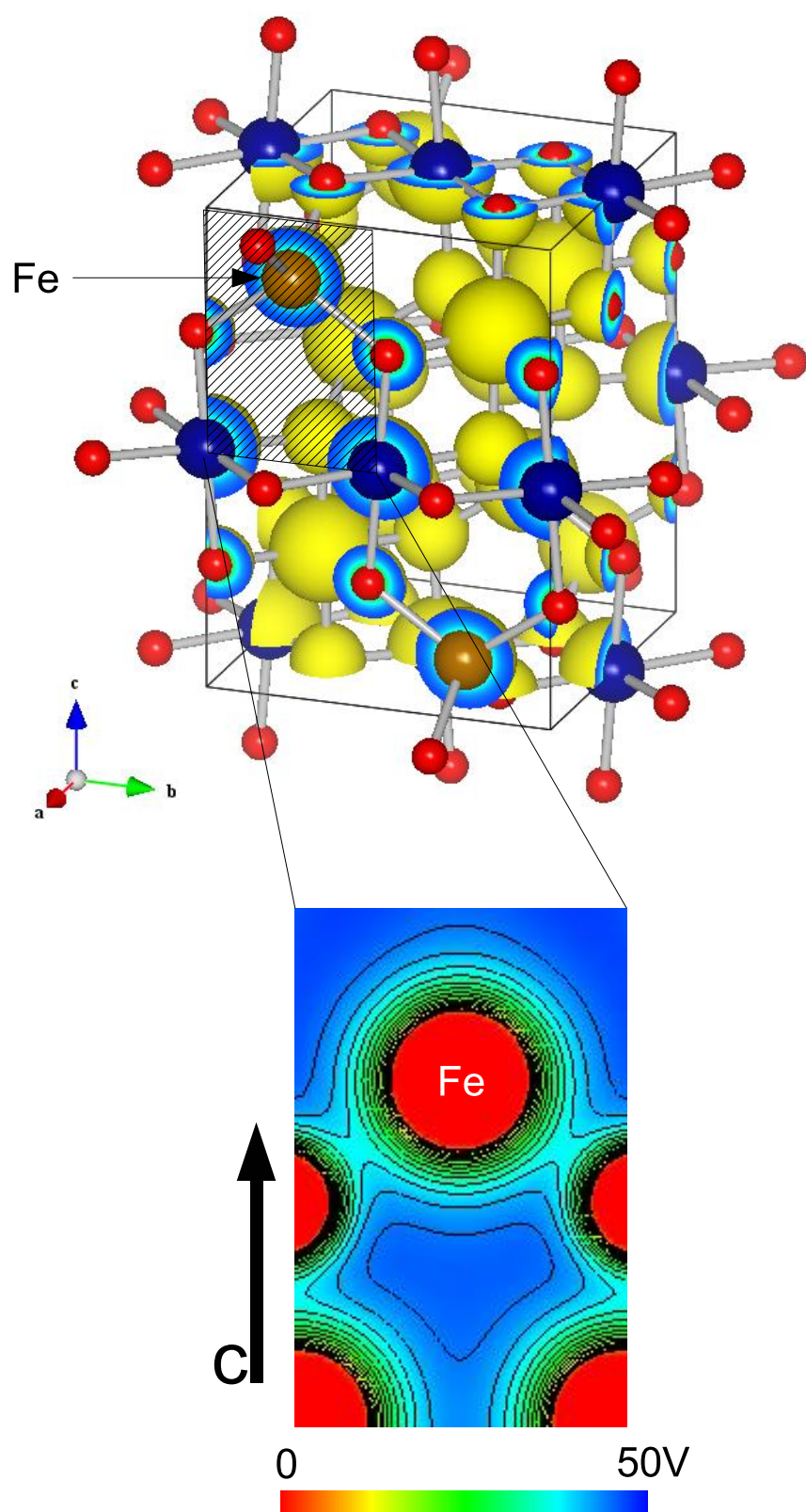


図 3.19: CBED 法により精密化した結晶構造因子を用いて図示した静電ポテンシャル分布．20V の等ポテンシャル面を示す．下図には Fe 原子を切る (100) 断面の一部を示す．

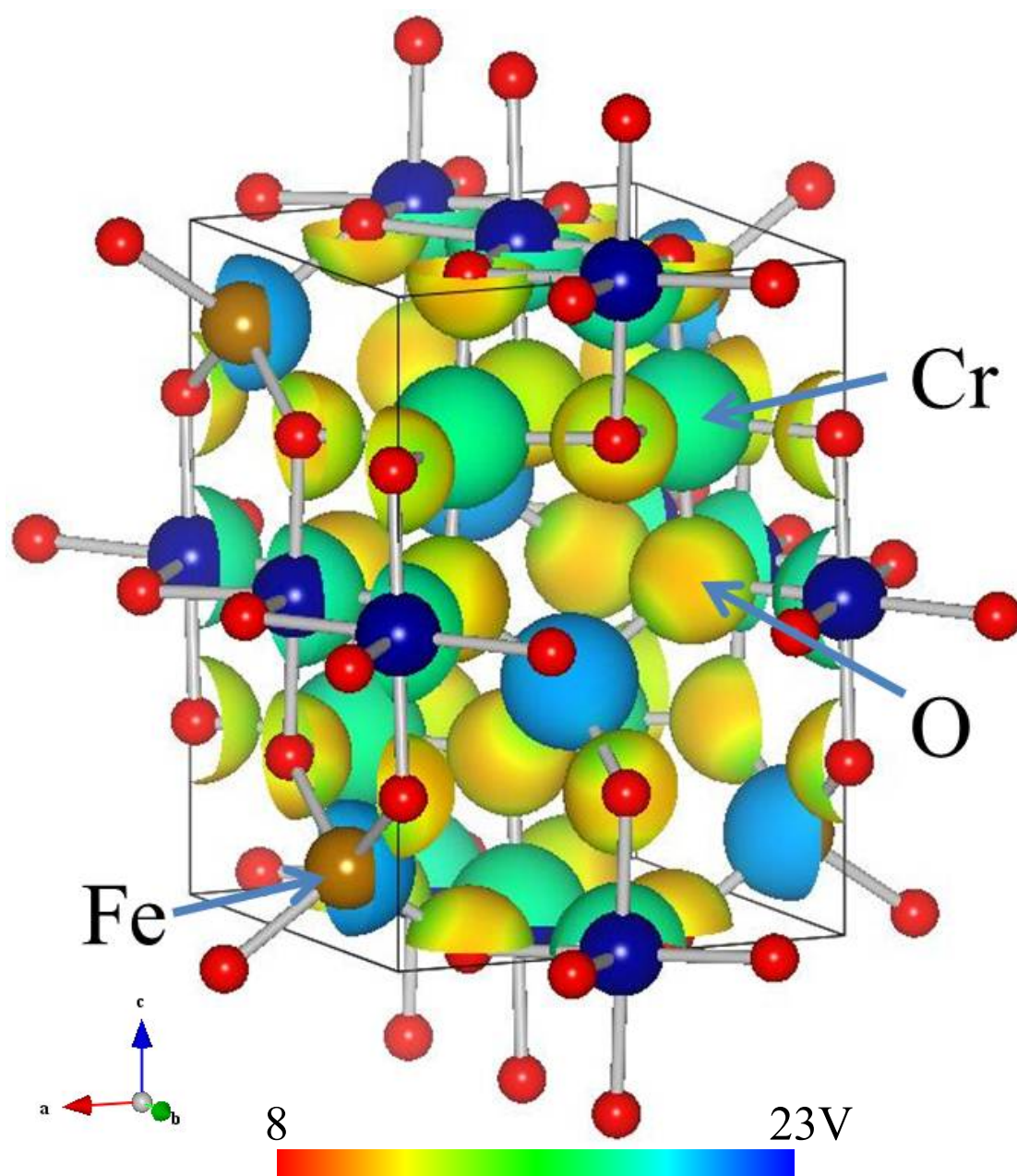


図 3.20: 中性原子による IAM の計算結果．等電子密度面  $0.8e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表示してある．



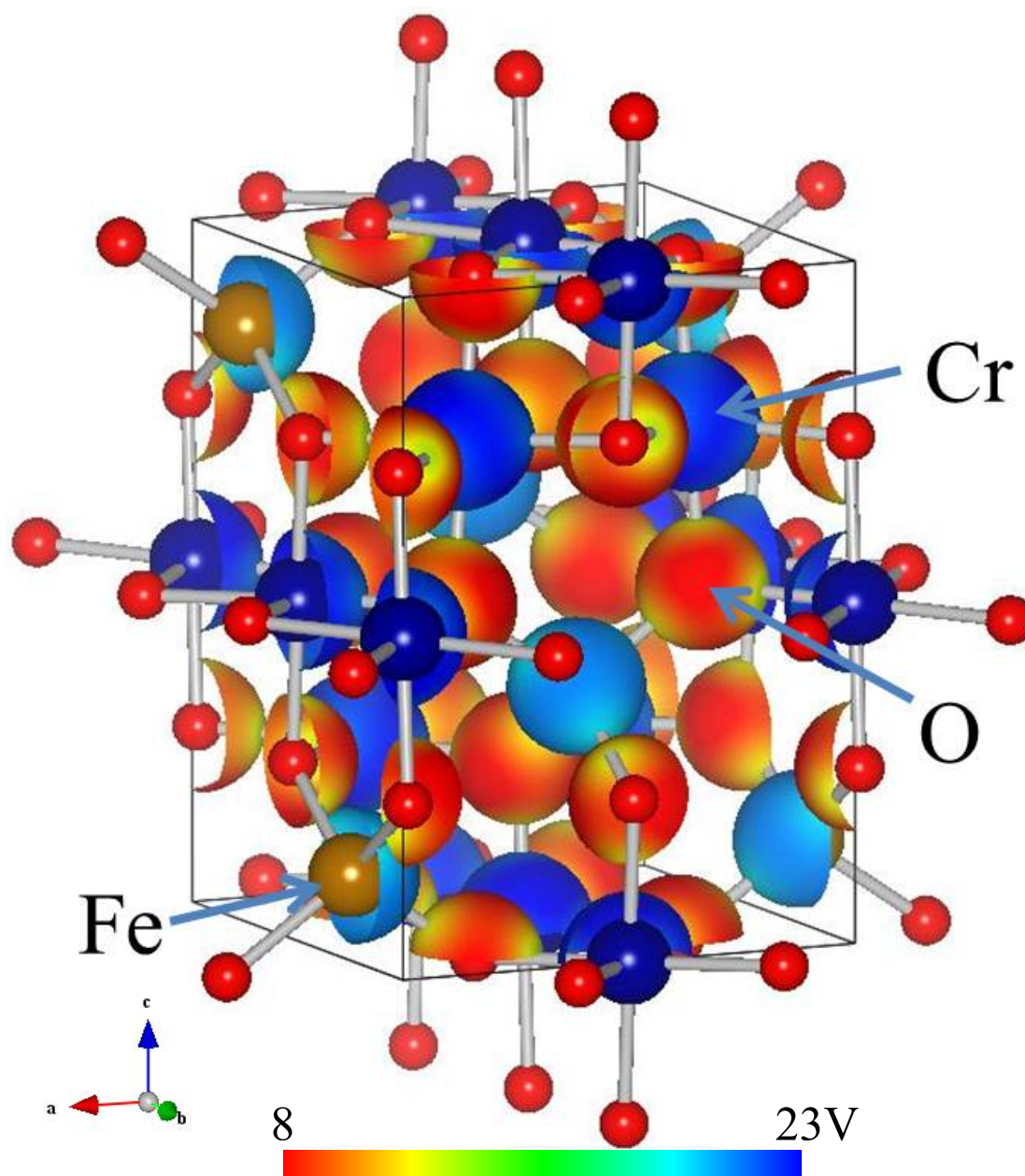


図 3.21: CBED 法により精密化した構造因子を用いて図示した静電ポテンシャル分布．等電子密度面  $0.8e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表示してある．



表 3.13: 精密化した低次結晶構造因子 ( $g < 0.59$ )

$F_{0\bar{1}1}$	9.84(5) Å
$F_{020}$	-17.18(8) Å
$F_{\bar{1}21}$	-23.46(5) Å
$F_{004}$	30.42(2) Å
$F_{\bar{1}23}$	-0.52(4) Å
$F_{024}$	9.47(5) Å
$F_{\bar{1}12}$	16.20(1) Å
$F_{013}$	24.47(8) Å
$F_{022}$	8.48(8) Å
$F_{\bar{2}20}$	30.04(2) Å
$F_{031}$	-0.37(10) Å

等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  は  $3d$  電子の寄与が大きいであると考えられる原子核からの距離に合わせている．また，表示する等電子密度面を変化させてもポテンシャルの異方性の傾向に変化がないことを確認している．

ひとつの原子サイトに着目した場合，球対称からずれて電子密度が高くなっている領域でポテンシャルが低くなっている．室温相の結果 (図 3.17) では，四面体酸素の方向で電子密度が高くなっていた．低温相では，四面体酸素の方向に加え， $c$  軸方向でも電子密度が高くなっていることが分かる．これは  $3z^2 - r^2$  軌道の整列による，電子雲の異方性に対応していると考えられ，本結果は軌道整列状態の直接的観測であると考えられる．

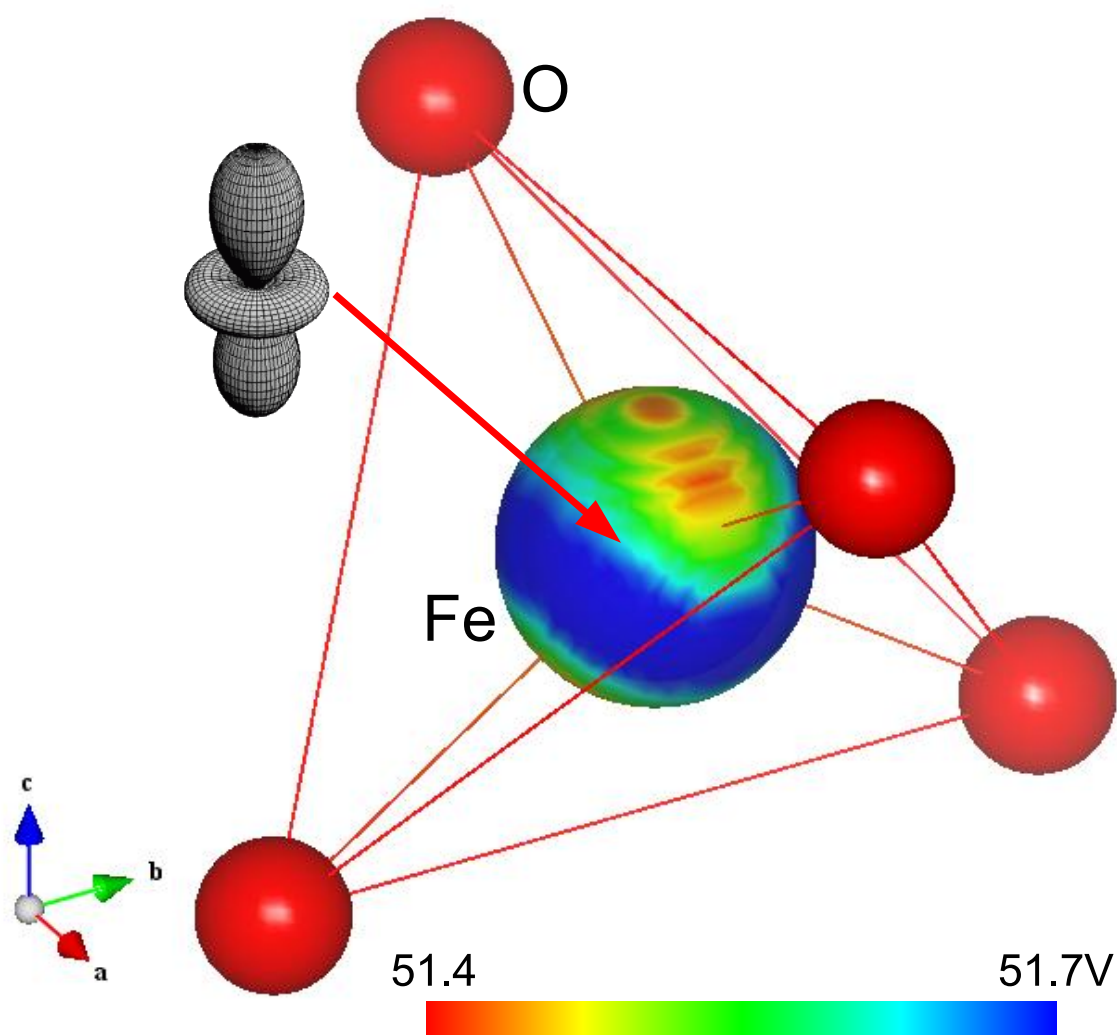


図 3.22: Fe サイトの拡大表示．等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  上の静電ポテンシャル値をカラーで表示してある．c 軸方向へポテンシャルの異方性が分かる．これは電子密度分布が c 軸方向へ伸びていることを示唆する．

### 3.6 Orbital scattering factor によるシミュレーション

本研究により検出された軌道整列状態に起因する異方性を検証するために，Orbital scattering factor を用いたシミュレーションを行った．ここで Orbital scattering factor とは孤立原子での軌道による散乱因子であり，各原子についてのテーブルが Weiss らにより与えられている [54,55]．それを用いて仮想的な軌道整列状態が実現している際の結晶構造因子を求め，実験との比較を試みた．

2002 年に Jiang らが  $\text{LaMnO}_3$  軌道整列相に対するシミュレーションを行っており， $3z^2 - r^2$  タイプの軌道整列を示している [56]．同様な手順を用いてシミュレーションを行った．

各原子に対する式 3.1 中の  $\langle j_4 \rangle$  ,  $\langle j_2 \rangle$  ,  $\langle j_0 \rangle$  の値が計算されている．

$$\begin{aligned} f_2(d) &= \langle j_0 \rangle + \frac{10}{7} \langle j_2 \rangle + \frac{3}{7} \langle j_4 \rangle \\ f_1(d) &= \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7} \langle j_2 \rangle - \frac{12}{7} \langle j_4 \rangle \\ f_0(d) &= \langle j_0 \rangle - \frac{10}{7} \langle j_2 \rangle + \frac{18}{7} \langle j_4 \rangle \end{aligned} \quad (3.1)$$

さらに結晶  $z$  軸と散乱ベクトルとの角を  $\beta$  と置いて式 3.2 が成り立つ．

$$\begin{aligned} f'_2(d) &= \frac{1}{8} \left[ 1 + 6 \cos^2(\beta) + \cos^4(\beta) \right] f_2(d) + \frac{1}{2} \left[ 1 - \cos^4(\beta) \right] f_1(d) \\ &\quad + \frac{3}{8} \left[ 1 - 2 \cos^2(\beta) + \cos^4(\beta) \right] f_0(d) \\ f'_1(d) &= \frac{1}{2} \left[ 1 - 2 \cos^4(\beta) \right] f_2(d) + \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \cos^2(\beta) + 2 \cos^4(\beta) \right] f_1(d) \\ &\quad + \frac{3}{2} \left[ \cos^2(\beta) - \cos^4(\beta) \right] f_0(d) \\ f'_0(d) &= \frac{3}{4} \left[ 1 - 2 \cos^2(\beta) + \cos^4(\beta) \right] f_2(d) + 3 \left[ \cos^2(\beta) - \cos^4(\beta) \right] f_1(d) \\ &\quad + \left[ \frac{1}{4} - \frac{3}{2} \cos^2(\beta) + \frac{9}{4} \cos^4(\beta) \right] f_0(d) \end{aligned} \quad (3.2)$$

$3d$  軌道はこれらの結合から表されるが， $e$  軌道は以下のように表される．

$$\begin{aligned} f'(x^2 - y^2) &= f'_2 + \frac{1}{2}(f'_{2,-2} + f'_{-2,2}) \\ f'(3z^2 - r^2) &= f'_0 \end{aligned}$$

ここで  $f'_{2,-2}$  および  $f'_{-2,2}$  は次式を満たす．今回のように全ての Fe サイトが結晶軸に対して等しく位置している場合， $\gamma = 0$  である．

$$f'_{2,-2} = \frac{15}{8} \sin^4(\beta) \exp(i4\gamma) \langle j_4 \rangle$$

$$f'_{2,-2} = f'^*_{-2,2}$$

上記の式を用いて， $3d$  軌道による異方的な散乱因子の計算を行った．軌道整列状態を議論する上で，原子は固体内でイオンのであるとし，各原子の価数はそれぞれ  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{O}^{2-}$  と考えている．シミュレーションでは仮想的な  $\text{Fe}^{3+}$  イオンによる等方的な原子散乱因子に異方的な Orbital scattering factor の寄与を足すことで，軌道整列状態を再現した．なお，Orbital scattering factor のテーブルは X 線に対する散乱因子のみが与えられているので，式 2.11 を用いて電子線の散乱因子と X 線の散乱因子の変換を行って，電子線の散乱因子を求めている．求めた異方的な原子散乱因子から結晶構造因子を計算した結果が表 3.14 である．

表 3.14: orbital scattering factor を用いた結晶構造因子の計算

	$\text{Fe}^{3+} + 3z^2 - r^2$	$\text{Fe}^{3+} + \text{mix}$	Dif(%)
$F_{0\bar{1}1}$	14.20 Å	14.29 Å	-0.62
$F_{020}$	-15.67 Å	-15.88 Å	1.31
$F_{\bar{1}12}$	16.01 Å	15.79 Å	1.39
$F_{\bar{1}21}$	-23.50 Å	-23.57 Å	0.30
$F_{013}$	23.48 Å	23.25 Å	0.96
$F_{022}$	9.81 Å	9.81 Å	0.00
$F_{\bar{2}20}$	30.98 Å	30.80 Å	0.59
$F_{004}$	30.18 Å	30.48 Å	-0.98
$F_{031}$	0.53 Å	0.47 Å	13.13
$F_{\bar{1}23}$	-0.10 Å	-0.20 Å	51.33
$F_{\bar{1}3\bar{2}}$	8.847 Å	8.850 Å	-0.03
$F_{024}$	8.94 Å	8.76 Å	2.10
$F_{231}$	18.90 Å	18.99 Å	-0.44
$F_{033}$	-10.08 Å	-10.02 Å	-0.61

ここで  $\text{Fe}^{3+} + 3z^2 - r^2$  は  $\text{Fe}^{3+}$  イオンに対して計算される結晶構造因子に orbital scattering factor により  $3z^2 - r^2$  軌道に対して計算される構造因子を足した値を示す． $\text{Fe}^{3+} + \text{mix}$  は

$\text{Fe}^{3+}$  イオンに対して計算される結晶構造因子に orbital scattering factor により  $e$  軌道のそれぞれに対して計算される構造因子の平均値を足した値を示す．これは，軌道整列状態が実現しておらず非整列状態にある場合に対応する．これらの構造因子の差分を表しているのが Dif である．絶対値が小さな  $F_{031}$  および  $F_{123}$  を除くと， $F_{024}$  の変化量が最も顕著であることが分かる．また，各結晶構造因子の値を変化させた際の  $c$  軸方向の異方性への関与が最も大きかったのは  $F_{024}$  であった．つまりこの系において， $3z^2 - r^2$  タイプの軌道整列状態を精度良く求めるために最も重要となる反射は 024 反射であることが分かった．CBED 法による解析の結果においてもこの 024 反射の結晶構造因子は同様の変化を示しており，今回の解析結果を支持している．

計算により得た結晶構造因子を用いてフーリエ合成より静電ポテンシャルおよび電子密度分布を得た．結果を図 3.23 に示す．図 3.22 と同様に Fe サイトについて拡大表示し，表示する静電ポテンシャルのカラー表示の幅を狭めている．

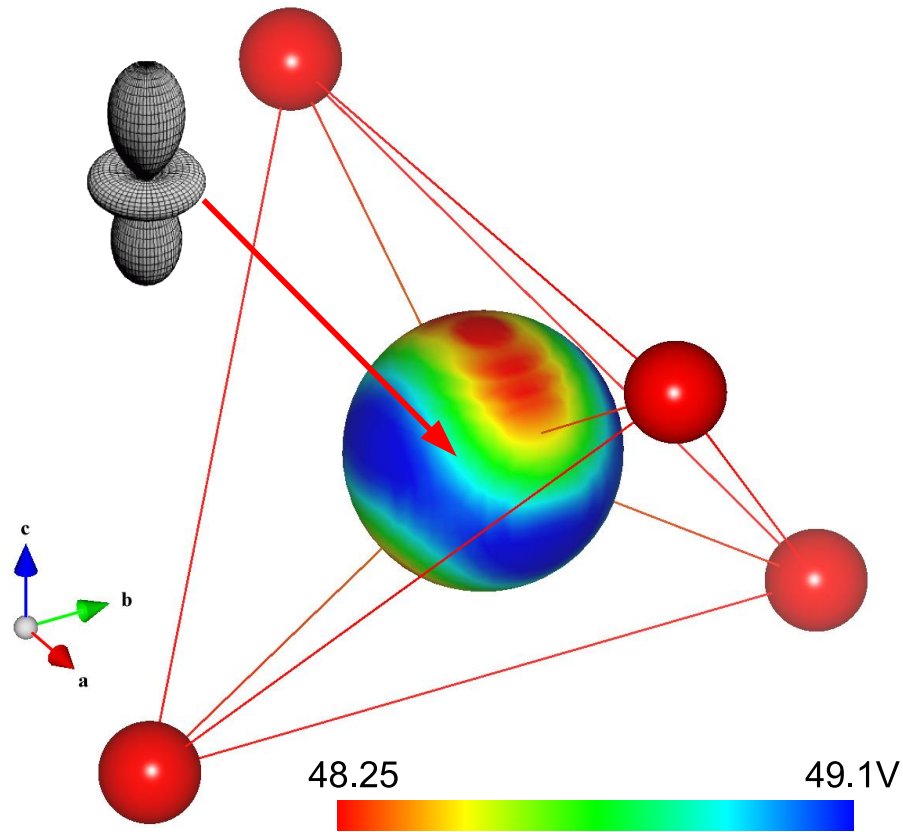


図 3.23: orbital scattering factor を用いて求めた結晶構造因子を用いて図示した静電ポテンシャル分布の Fe サイト拡大表示．等電子密度面  $4e/\text{\AA}^3$  上に静電ポテンシャル値をカラーで表示している．CBED 法で決定した静電ポテンシャル分布の異方性と同傾向の  $c$  軸方向への異方性を示している．

図 3.22 と図 3.23 を比較すると、ポテンシャルの異方性の大きさに差はあるが傾向は良く一致しており、本研究により得た Fe サイトのポテンシャルの異方性は軌道整列状態に対応するものと考えられる。

### 3.7 考察

本研究より用いた、等電子密度面上に静電ポテンシャル値をカラーで表示する方法は、球対称からのわずかなずれも検出可能であり、軌道整列状態のようにわずかな電子雲の偏りや異方性が重要になる場合には、非常に有効な手段であるといえる。

CBED 法により求めた Fe サイトの静電ポテンシャル分布の異方性は、レンジは小さいながらも、用いる等電子密度面の大きさに左右されない。また Orbital scattering factor を用いたシミュレーションとも良く対応し、本解析結果は軌道整列状態の直接的観測であると考えられる。

一方で、ポテンシャル分布の異方性の詳細な形状については注意が必要である。今回の解析では  $g = 0.6$  までの結晶構造因子のみを精密化しており、より大きな  $g$  を持つ結晶構造因子は Independent Atom Model により計算された値を用いている。これによるフーリエの打ち切り誤差の影響で図 3.22 に見られるような波状の模様が発生していると考えられる。これに対する解決策としては 2 つ考えられる。1 つ目はより大きな逆格子ベクトルを持つ反射の結晶構造因子を精密化すればよい。しかし、晶帯軸入射による解析の場合、励起誤差の大きな反射の強度計算は精度を欠くため正確な再現は難しい。大きな逆格子ベクトルを持つ結晶構造因子を精度良く精密化するためには、それらの反射がブラッグ条件を満たすように傾けた入射の CBED 図形を解析すれば良いと考えられる。2 つ目が最大エントロピー法を用い、フーリエの打ち切り誤差を軽減するように IAM で計算された値も含めて精密化する方法である。これについては Kawamata らが試みたが、良い結果はまだ得られていない [57]。

### 3.8 まとめ

CBED 法を用いて、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  の結晶構造および静電ポテンシャル・電子密度分布を決定した。室温軌道非整列相および低温軌道整列相の解析を行い、全体の傾向として、Fe や Cr から O に電子が移動している様子を示したが、これは本物質が酸化物であり、イオン結晶性が高いと思われることに一致している。また、低温相で軌道整列状態が予測されている Fe サイトにおいて、 $c$  軸方向の電子密度の偏りを検出した。対応する Orbital scattering factor を用いたシミュレーションとの比較から、この異方性は軌道整列状態に直接起因するものであり、軌道整列状態の直接的観測に成功したといえる。



## 第 4 章

# A サイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ の構造相転移系列の解明

### 4.1 はじめに

A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  は、ペロブスカイト型構造  $\text{ABO}_3$  の A サイトが異なる元素によって規則的に占有された構造を持っている。ペロブスカイト型酸化物は様々な元素に対して広く研究されており、応用上も極めて重要である。特に A サイトを特定の割合でランダムに異なる元素が占有する固溶系の研究では、巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance : CMR) 効果などが報告されている [6]。しかし、従来の固溶系では、A サイトのランダムネスが電荷の不均一や局所構造の形成、結晶性の低下を起こすなどの問題があり、詳細な静電ポテンシャル分布の異方性の研究は困難であった。

一方で A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  ( $R$ =希土類) では、Y から Sm までの元素で、室温以上まで電荷軌道整列状態が観測されている [58]。これは、A サイトのランダムネスがないことにより、電荷軌道整列状態が安定化されていると考えられている。この室温以上まで安定化された電荷軌道整列により、近年では室温での CMR 効果の観測が報告されている [59]。室温での CMR 効果は、今後の応用、発展が強く期待されている。

しかしながら、A サイト秩序型ペロブスカイト型 Mn 酸化物の空間群や結晶構造解析の報告は非常に少ない。これは A サイト秩序の作成や単相の結晶作成が困難であることなどに起因する。本研究で用いる収束電子回折法は、単相の結晶性の良い領域から選択的に回折データを得ることができ、非常に有力な手段であると考えられる。

本研究では、CBED 法を電荷軌道整列を伴った複雑な系へと応用するために、以下を目的とした。

- 空間群の決定 (高温相・室温相・低温相)



CBED 法により高温相，室温相および低温相の空間群を決定する．

- 非整合相の変調ベクトルの決定

今回新たに高温相と室温相の間に非整合相が存在することを明らかにし，その変調ベクトルを決定する．

- 電荷軌道整列モデルの決定 (室温相・低温相)

CBED 法により決定した空間群から，室温相および低温相の許される電荷軌道整列モデルについて議論する．

- 結晶構造初期モデルの考察

空間群から考えられる結晶構造の初期モデルについての考察を行う．また低温相では CBED 図形とシミュレーションを比較することで，結晶構造モデルを議論する．

- 電子強誘電体に関する考察 (低温相)

低温相では非中心対称の空間群であり電荷整列が実現していることから，電子強誘電体の可能性について考察する．

## 4.2 A サイト秩序型 $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$ ( $R$ =希土類)

### 4.2.1 結晶構造と相図

各希土類元素に対する A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の温度相図を図 4.1(a) に示す [60]．Y から Sm までは室温以上まで電荷軌道整列状態が観測されている．また，Nd や Pr では反強磁性相が現れており，Sm と Nd の相境界において，室温での CMR 効果が報告されている [59]．また，図 4.1(b) は，A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造である．希土類元素と Ba が交互に積層している様子を示している．

### 4.2.2 A サイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ のこれまでの報告

A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  は，Nakajima ら [58] や Uchida ら [61] によって合成および研究が行われた．単位胞は cubic perovskite の単位胞に対して，380K 以上の高温相で  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ ，室温相で  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$ ，190K 以下の低温相で  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  であり，380K 以下の室温相および低温相で電荷軌道整列状態が実現していると考えられている．

Mn 酸化物では広く軌道整列状態が存在することが知られている．Mn の 3d 軌道は， $\text{MnO}_6$  八面体配位の場合，図 4.3 のように縮退が解ける．例えば  $\text{LaMnO}_3$  では，全ての  $\text{Mn}^{3+}$  サイトで  $e_g$  軌道の  $3z^2 - r^2$  軌道が選択的に占有される．一方  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  では，Sm が 3 価，Ba が 2 価であり，Mn は平均的には 3.5 価となる．予測される電荷軌道整列は， $\text{Mn}^{3+}$  では  $3z^2 - r^2$  軌道が選択的に占有され， $\text{Mn}^{4+}$  では  $e_g$  軌道は空である．このよ

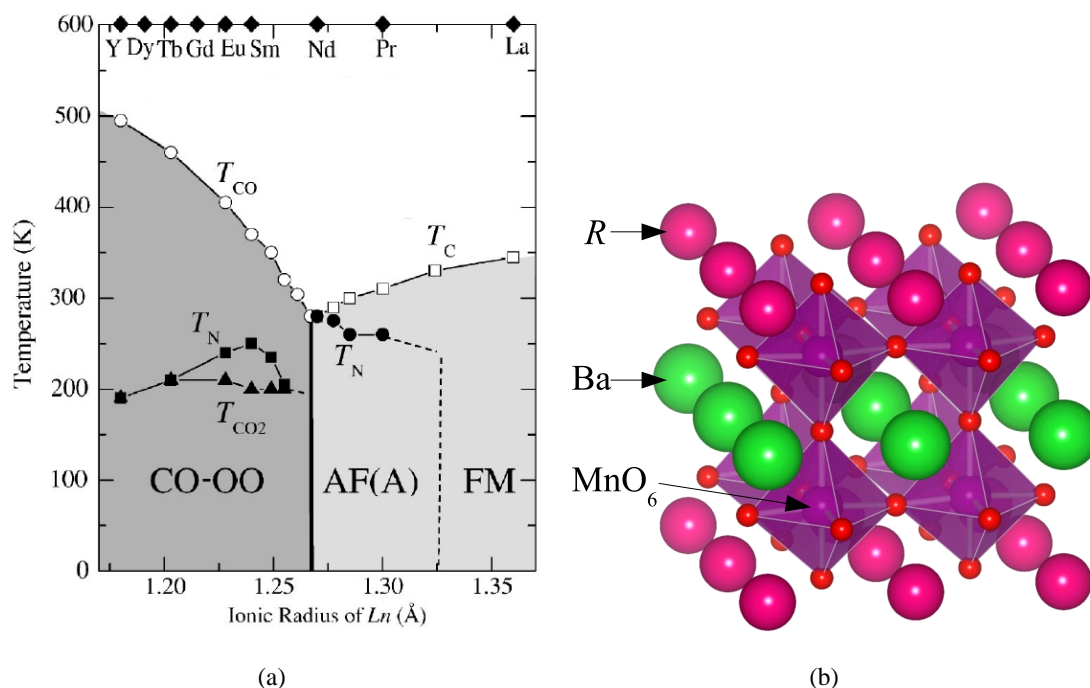


図 4.1: (a) $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の相図．横軸は各希土類元素に対応 [60]．(b)A サイト秩序型  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造．希土類元素と Ba が交互に積層している．

うな場合の  $ab$  面内の電荷軌道整列状態を図 4.2 に示す．Mn サイトのみを 3 価と 4 価に分けて表記してある．また， $a_{pc}$  および  $b_{pc}$  はそれぞれ cubic perovskite の  $a$  軸および  $b$  軸を表す．室温相および低温相の電荷軌道整列状態における単位胞は図中の点線で示してある．室温相および低温相では  $ab$  面の積層方法が異なっており，190K において  $c$  軸方向 4 倍周期から 2 倍周期に相転移する．また，250K で反強磁性転移が予測されている [62]．

室温相と低温相の電荷軌道整列モデルは，それぞれ 2 種類ずつ報告されているが，未だに一意に決定されていない．これらの異なる電荷軌道整列モデルは異なる空間群に属するため，空間群を決定することにより許される電荷軌道整列モデルを決定することができる．

## 4.3 実験

### 4.3.1 試料

A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  は横浜市立大学の山田重樹准教授に提供していただいた．純度 99.9% の  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ， $\text{BaCO}_3$  および  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を初期物質とし，Ar 雰囲気中で 1573K で 48 時間加熱し，固相反応法により多結晶体を作成した．ロッド状にプレスした後，さらに Ar 雰囲気中で 1573K で 12 時間加熱した．単結晶育成は Ar 雰囲気中で Floating-zone 法

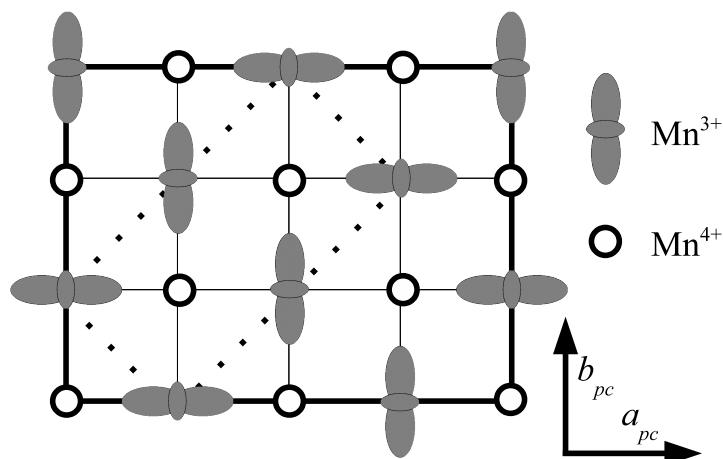


図 4.2: 室温相および低温相での,  $ab$  面内の電荷軌道整列状態.  $\text{Mn}^{3+}$  価および  $\text{Mn}^{4+}$  価のみを描いている. 図中の点線は, 電荷軌道整列状態での単位胞を示す.

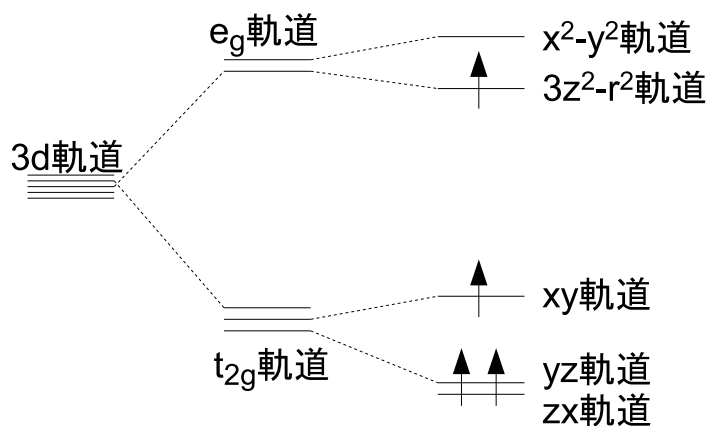


図 4.3:  $3d$  軌道の八面体配位による結晶場分裂を示す. さらに  $e_g$  軌道は縮退がとけ, 選択的に  $3z^2 - r^2$  軌道を占有する.

により行った. これにより若干の酸素欠損を伴った  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  が作成される. 最終的に酸素雰囲気下で  $773\text{K}$ ,  $48$  時間アニールすることで目的とする酸素欠損のない  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  が作成される.

電子顕微鏡用観察試料は, 粉碎後貼り付けにより作成した. 単結晶をメノウ乳鉢で粉碎し, 約  $50 \sim 100\mu\text{m}$  の試料片を得る. 実体顕微鏡で観察しながら, 各試料片を十分細かい銅線などで静電気によりピックアップし, 接着剤アラルダイトを用いて  $\text{Cu}$  メッシュ上に貼り付けることで作成した. その際, 電子線が透過しやすいように試料片の向きを注意した.

### 4.3.2 実験条件

実験はエネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF と 2 軸傾斜室温ホルダー および 2 軸傾斜 Oxford 社製電子顕微鏡用液体窒素冷却ホルダー，2 軸傾斜高温ホルダーを用い，下記の条件で行った．試料温度は液化窒素による冷却と電子線照射による温度上昇から推測される温度である．加速電圧は，十分な高角散乱の強度の取得と動力学回折計算にかかる時間の短縮，およびオメガフィルターの性能を十分に発揮させるという観点から 100kV を選択した．エネルギースリット幅は各レンズ条件において高角散乱を取り込むために十分なスリット幅とした．

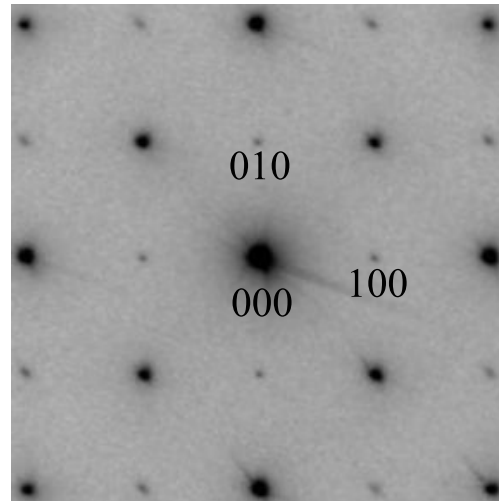
- 試料温度：90K-520K
- 加速電圧：100kV
- エネルギースリット幅： $0 \pm 10\text{eV}$

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 空間群決定 (高温相・室温相・低温相)

高温相 高温相 (520 K) で撮影した [001] 入射制限視野回折図形を図 4.4 に示す．*ab* 面内における単位胞が cubic perovskite に対して  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  であることが分かる．また，[001] 入射および [100] 入射制限視野回折図形に格子系の消滅則が見られなかったため，格子型は *P* 型であることが分かった．

高温相 (520 K) で撮影した [001] 入射 CBED 図形を図 4.5 に示す．(a) 図は whole pattern である．CBED 図形の対称性は 4 回回転対称と 2 種類の鏡映対称を示す  $4mm$  であることが分かる．(b) 図は弱い反射の強度を上げるために若干 *b* 軸に沿って傾けて撮影した CBED 図形の ZOLZ 部分，(c) 図は (b) 図のコントラストを変更し，弱い反射を強調してある． $0k0(k=\text{odd})$  反射に動力学的消滅則が見られた．*a* 軸に沿って傾けた CBED 図形も撮影し， $h00(h=\text{odd})$  反射にも動力学的消滅則が見られた．図 4.6 は [100] 入射 CBED 図形である．(a) 図は whole pattern を示している．CBED 図形の対称性は 2 回回転対称と 2 種類の鏡映対称を示す  $2mm$  であることが分かった．(b) 図は弱い反射の強度を上げるために若干 *b* 軸に沿って傾けて撮影した CBED 図形の ZOLZ 部分，(c) 図は (b) 図のコントラストを変更し，弱い反射を強調してある．[100] 入射 CBED 図形では動力学的消滅則 ( $A_2$ ) は確認されなかった． $A_2$  とは，2.4.2 で示した ZOLZ 反射内での遠回り経路による消滅則である．[001] 入射および [100] 入射 CBED 図形の対称性より，点群が  $4/mmm$  と決定された．また，格子型 *P* 型と [001] 入射で観測された動力学的消滅則から，候補とな



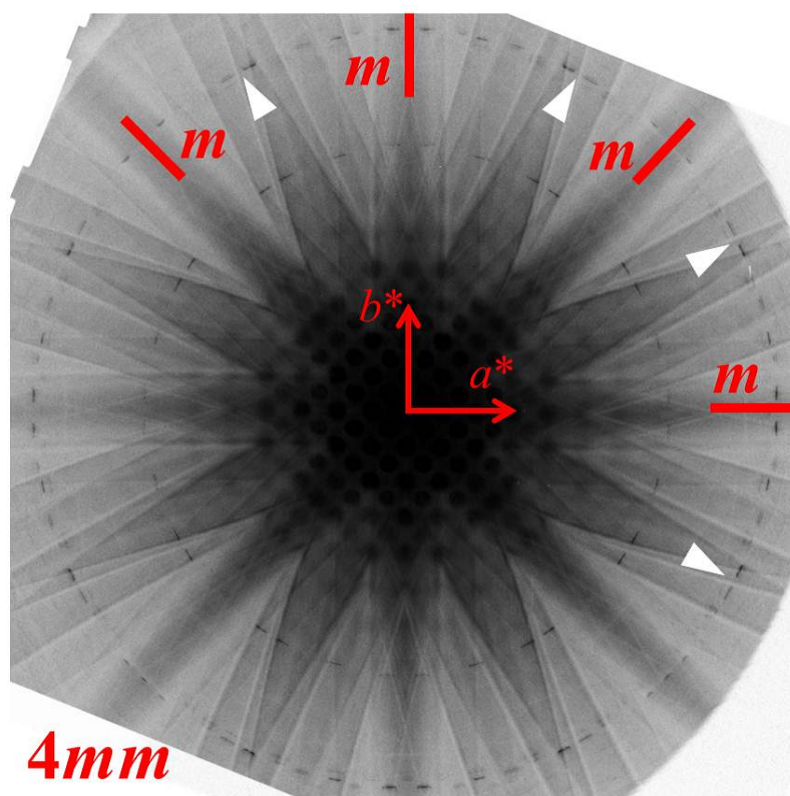
(a)

図 4.4: 高温相 (520 K) で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の  $[001]$  入射制限視野回折図形 .

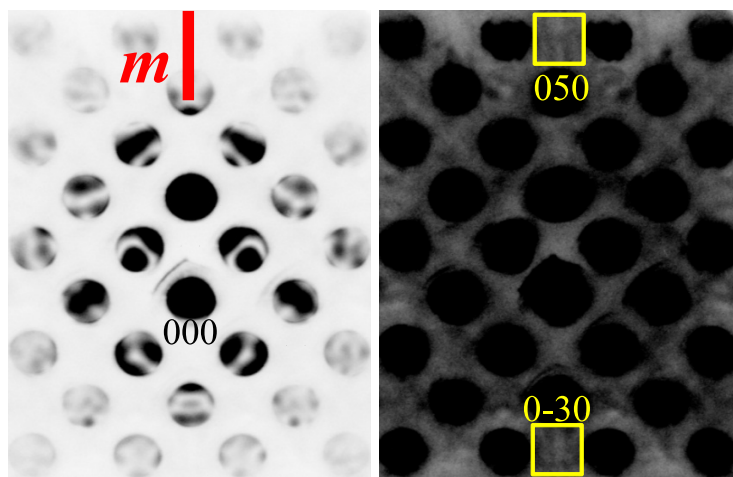
る空間群を表 4.1 に示した . ここで  $[100]$  入射では動力的消滅則 ( $A_2$ ) が見られなかったことから候補となる空間群は No. 127 もしくは No. 135 であることが分かる . No. 135 である場合 ,  $00l(l=\text{odd})$  反射は  $c$  映進面による消滅則を示すが ,  $[100]$  入射においてそのような消滅は見られていないことから , 高温相 (520 K) の空間群を No. 127  $P4/mbm$  と一意に決定した .

室温相 室温相での  $a$  軸 ,  $b$  軸および  $c$  軸入射で撮影した CBED 図形を図 4.7 および図 4.8 に示す . それぞれ  $[001]$  入射 CBED 図形 ,  $[001]$  入射を  $b$  軸方向に若干傾けた CBED 図形 ,  $[100]$  入射 CBED 図形 ,  $[010]$  入射 CBED 図形である . まず  $[001]$  入射 CBED 図形は whole pattern symmetry で  $2mm$  を示している . これは 2 回回転対称と 2 種類の鏡映面を持つという意味である . 同様に  $[100]$  入射および  $[010]$  入射 CBED 図形も whole pattern symmetry が  $2mm$  を示していることが分かる . これは  $a$  軸 ,  $b$  軸および  $c$  軸に垂直な鏡映対称面が存在することを示している . また , 単位胞が cubic perovskite に対して  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 4$  であることから , 点群は  $mmm$  と決定された .

$110$  反射や  $210$  反射が観測され , 格子系の消滅則が見られないことから , 格子系は  $P$  型と決定された . また , ZOLZ の  $\bar{5}00$  反射および HOLZ の  $0152$  反射で , 線状に強度の消滅が見られている . これは電子線の多重散乱による動力的消滅則であり , この消滅則を調べることで映進面やらせん軸の有無を決定することができる . 格子系  $P$  型で  $[001]$  入射の ZOLZ  $\bar{5}00$  反射に動力的消滅則が見られたことから , 表 4.2 に示した空間群に限られる .



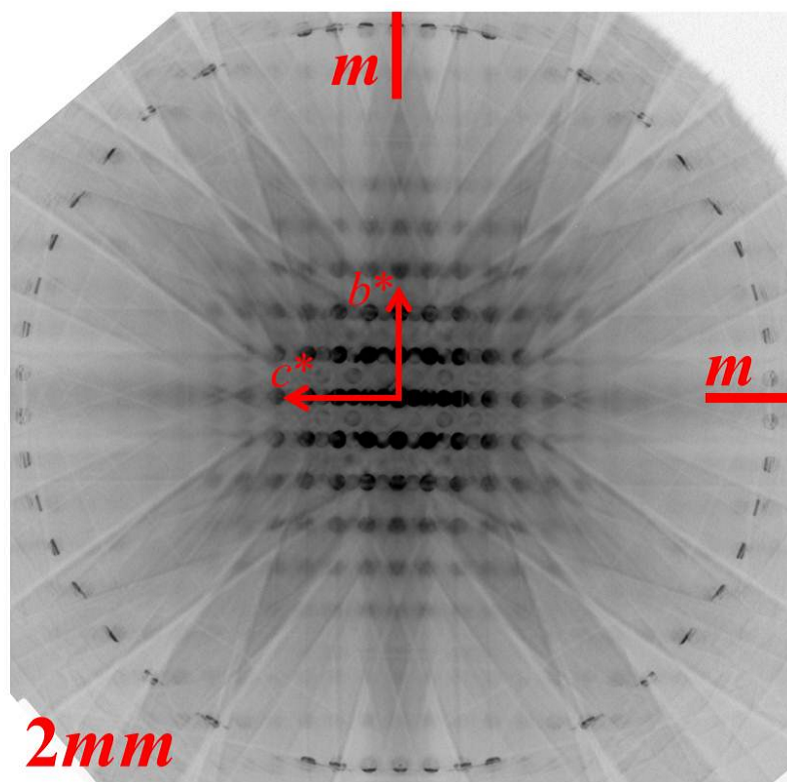
(a)



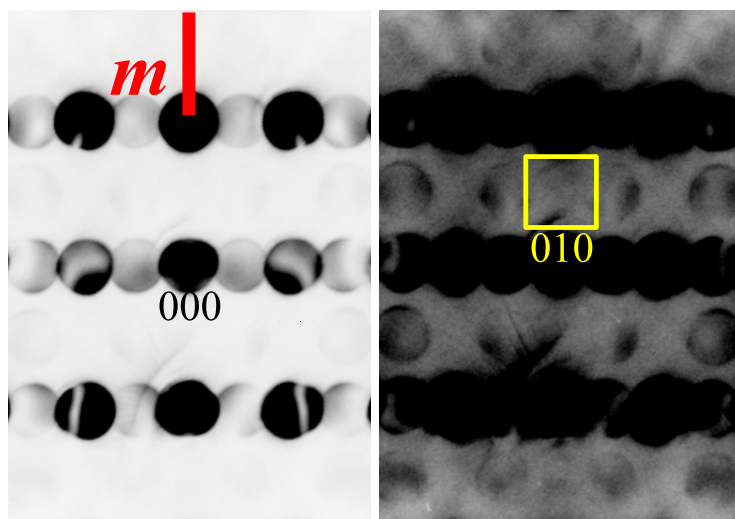
(b)

(c)

図 4.5: 高温相 (520 K) で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . (a)[001] 入射 . (b)[001] 入射から若干傾けた CBED 図形の ZOLZ 部分 . (c)(b) 図のコントラストを変更 .



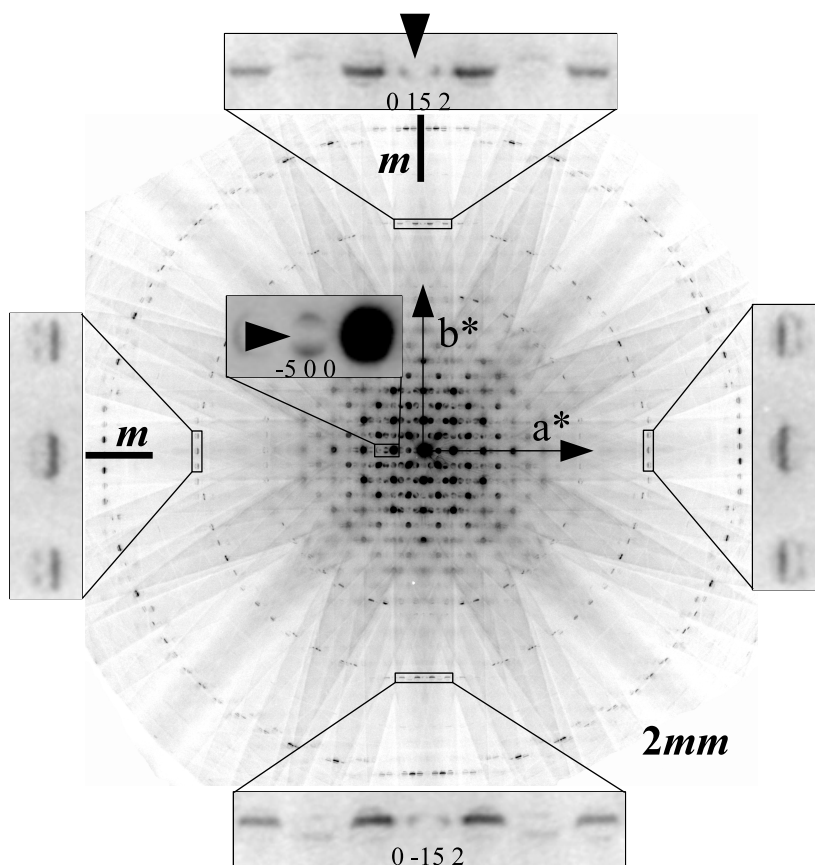
(a)



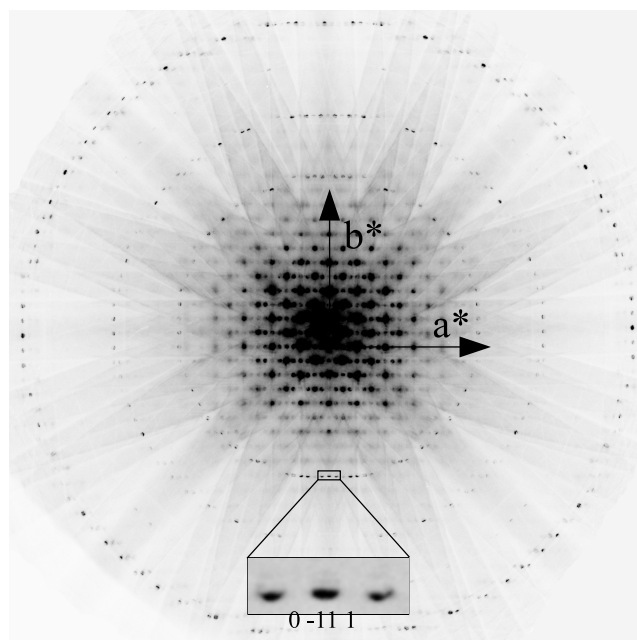
(b)

(c)

図 4.6: 高温相 (520 K) で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . (a)[001] 入射 . (b)[100] 入射から若干傾けた CBED 図形の ZOLZ 部分 . (c)(b) 図のコントラストを変更 .



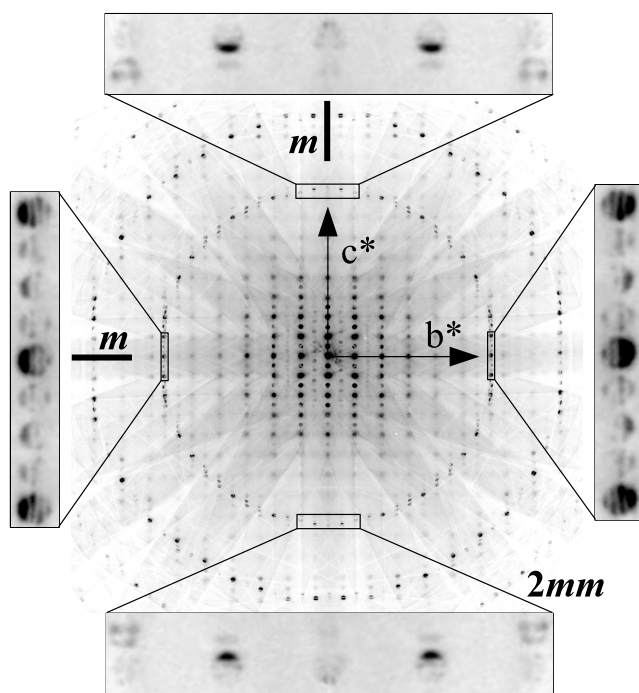
(a)



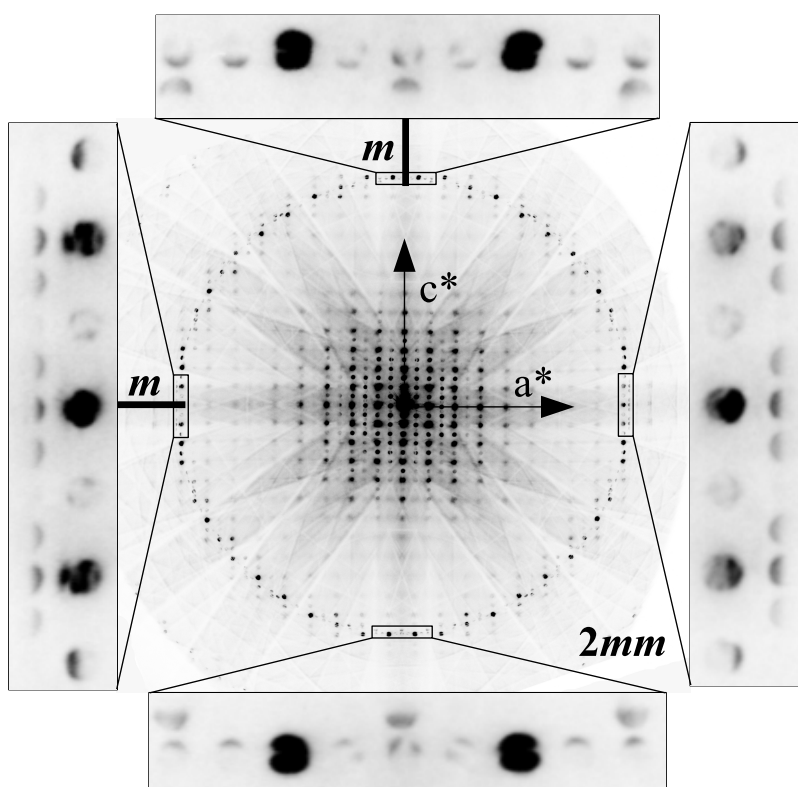
(b)

図 4.7: 室温相で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . (a)[001] 入射 . (b)[001] 入射から若干傾けた CBED 図形 .





(a)



(b)

図 4.8: 室温相で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . (a)[100] 入射 .  
(b)[010] 入射 .

表 4.1: 候補の空間群に対する動力的消滅則 (ZOLZ) 高温相

入射方位 空間群	[001]	[100]
127 $P4/mbm$	$h00$ $a_2, 2_{11}$ $A_2$ $B_2$ $0k0$ $A_3$ $B_3$ $b_1, 2_{12}$	$0k0$ $B_3$ $2_{12}$
128 $P4/mnc$	$h00$ $n_2, 2_{11}$ $A_2$ $B_2$ $0k0$ $A_3$ $B_3$ $n_1, 2_{12}$	$00l$ $A_3$ $n_2$ $0k0$ $B_3$ $2_{12}$
135 $P4_2/mbc$	$h00$ $a_2, 2_{11}$ $A_2$ $B_2$ $0k0$ $A_3$ $B_3$ $b_1, 2_{12}$	$0k0$ $B_3$ $2_{12}$
136 $P4_2/mnm$	$h00$ $n_2, 2_{11}$ $A_2$ $B_2$ $0k0$ $A_3$ $B_3$ $n_1, 2_{12}$	$00l$ $A_3$ $n_2$ $0k0$ $B_3$ $2_{12}$

表 4.3 は候補である空間群に対する, HOLZ 反射の動力的消滅則を示している. 0152 反射に動力的消滅則が見られることから, 可能な空間群は No. 54, 56, 60, 61, 62 に限られる. 図 4.7(b) は [001] 入射を  $b$  軸方向に若干傾けた CBED 図形である.  $0\bar{1}1$  反射に動力的消滅則が観測されなかった. これにより, 室温相の空間群は No. 62  $Pnam$  に一意に決定された. また, [100] 入射の動力的消滅則は決定した空間群で矛盾しないことを確認している.

低温相 低温相で撮影した,  $a$  軸,  $b$  軸および  $c$  軸入射の CBED 図形を図 4.9 および 4.10 に示す. ここで特筆すべきは, [001] 入射および [010] 入射 CBED 図形において,  $a$  軸に垂直な鏡映対称の破れが観測されたことである. 図 4.9(a) および図 4.10 で矢印で示した反射が左右対称になっていないことが, この鏡映対称の破れを表している. [001] 入射 CBED 図形における鏡映対称の破れは, [010] 入射 CBED 図形よりも大きい. CBED 図形に見られる鏡映対称の破れは, 中心対称性の破れに対応する. つまり, 今の場合 [001] から見た方が [010] から見た場合よりも中心対称性が大きく破れていることを示してい

表 4.2: 候補の空間群に対する動力学的消滅則 (ZOLZ) 室温相

空間群 \ 入射方位	[001]	[100]
51 $P2_1/m2/a2/m$	$h00$ $A_2$ $B_2$ $2_1, a$ $A_3$ $B_3$	
54 $P2_1/b2/a2/b$	$0k0$ $A_3$ $b_1$ $h00$ $A_2$ $B_2$ $a, 2_1$ $A_3$ $B_3$	$0k0$ $A_3$ $b_3$
56 $P2_1/b2/n2_1/b$	$0k0$ $A_3$ $b_1$ $h00$ $A_2$ $B_2$ $2_{11}, n$ $A_3$ $B_3$	$0k0$ $A_3$ $b_3$ $00l$ $A_2$ $B_2$ $2_{13}, n$ $A_3$ $B_3$
59 $P2_1/m2/n2_1/m$	$h00$ $A_2$ $B_2$ $n, 2_{11}$ $A_3$ $B_3$	$00l$ $A_2$ $B_2$ $n, 2_{13}$ $A_3$ $B_3$
60 $P2_1/c2_1/n2/b$	$h00$ $A_2$ $B_2$ $n, 2_{11}$ $A_3$ $B_3$ $0k0$ $B_3$ $2_{12}$	$0k0$ $A_2$ $B_2$ $b, 2_{12}$ $A_3$ $B_3$ $00l$ $A_3$ $n$
61 $P2_1/c2_1/a2_1/b$	$0k0$ $B_3$ $2_{12}$ $h00$ $A_2$ $B_2$ $a, 2_{11}$ $A_3$ $B_3$	$0k0$ $A_2$ $B_2$ $b, 2_{12}$ $A_3$ $B_3$ $00l$ $B_3$ $2_{13}$
62 $P2_1/n2_1/a2_1/m$	$0k0$ $n, 2_{12}$ $A_2$ $B_2$ $h00$ $A_3$ $B_3$ $a, 2_{11}$	$0k0$ $2_{12}$ $B_3$ $00l$ $2_{13}$

表 4.3: 候補の空間群に対する動力的消滅則 (HOLZ) 室温相

空間群 \ 入射方位	[001]	[100]
51 $P2_1/m2/a2/m$	$h_0 0 l$ $a$ A	$h_0 0 l$ $a$ A
54 $P2_1/b2/a2/b$	$0 k_0 l$ $b_1$ $h_0 0 l$ $a$ A	$h k_0 0$ $b_3$ $h_0 0 l$ $a$ A
56 $P2_1/b2/n2_1/b$	$0 k_0 l$ $b_1$ $h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A	$h k_0 0$ $b_3$ $h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A
59 $P2_1/m2/n2_1/m$	$h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A	$h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A
60 $P2_1/c2_1/n2/b$	$0 k l_0$ $c$ $h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A	$h k_0 0$ $b$ $h 0 l$ $(h+l=2n+1)$ $n$ A
61 $P2_1/c2_1/a2_1/b$	$0 k l_0$ $c$ $h_0 0 l$ $a$ A	$h k_0 0$ $b$ $h_0 0 l$ $a$ A
62 $P2_1/n2_1/a2_1/m$	$0 k l$ $(k+l=2n+1)$ $n$ $h_0 0 l$ $a$ A	$h_0 0 l$ $a$ A

表 4.4: 候補の空間群に対する動力学的消滅則 (ZOLZ) 低温相

入射方位 空間群	[001]	[100]
26 $P2_1am$	$h00$ $A_2$ $B_2$ $a, 2_1$ $A_3$ $B_3$	
31 $P2_1nm$	$h00$ $A_2$ $B_2$ $n, 2_1$ $A_3$ $B_3$	$00l$ $A_2$ $B_2$ $n$ $A_3$

表 4.5: 候補の空間群に対する動力学的消滅則 (HOLZ) 低温相

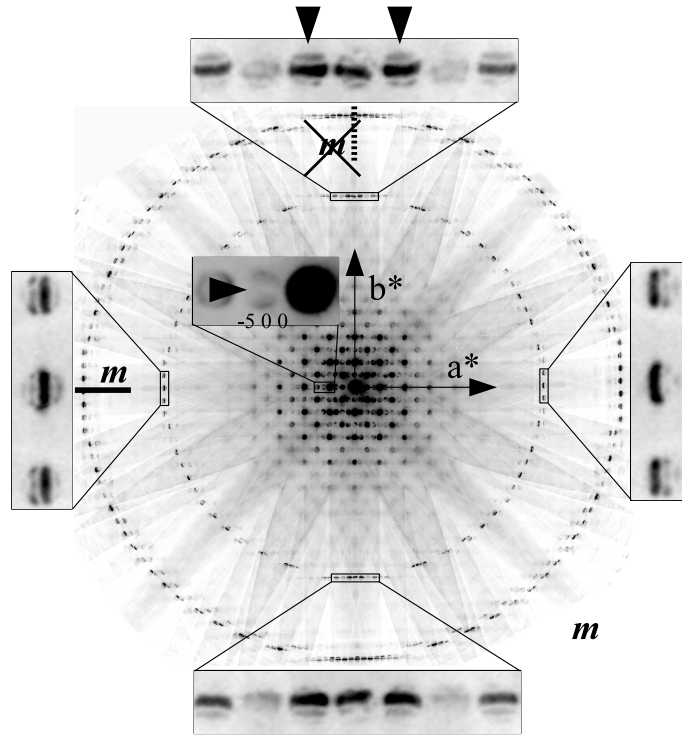
入射方位 空間群	[001]	[100]
26 $P2_1am$	$h_o0l$ $A$ $a$	$h_o0l$ $A$ $a$
31 $P2_1nm$	$h0l$ $A$ $(h+l=2n+1)$ $A$ $n$	$h0l$ $A$ $(h+l=2n+1)$ $A$ $n$

る．一方， $b$  軸および  $c$  軸に垂直な鏡映面は観測された．各入射方位の CBED 図形の対称性と，単位胞が  $2\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  であることから，点群は中心対称性のない  $2mm$  と決定された．また， $110$  反射や  $210$  反射が観測され格子系の消滅則が見られないことから，格子系は  $P$  型と決定された．

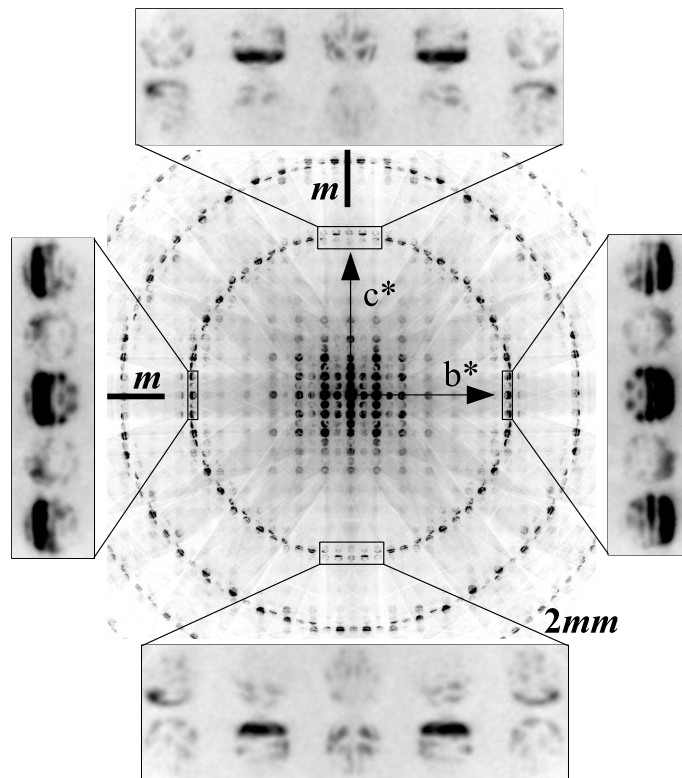
室温相と同様に ZOLZ の  $\bar{5}00$  反射に動力学的消滅則が観測された．一方で室温相と異なり， $0152$  反射には観測されていない．これにより候補となる空間群は，表 4.4 に示した No.26 および 31 のみとなる．さらに  $[100]$  入射の  $00l$  反射に動力学的消滅則が観測されなかったことから，低温相の空間群は No. 26  $P2_1am$  に一意に決定された．表 4.5 に HOLZ 反射に対する動力学的消滅則のテーブルを示す．今回決定した空間群で矛盾がないことを確認できる．

#### 4.4.2 非整合相の変調ベクトルの決定

高温相 (520 K) から低温相 (90 K) へ温度を変化させた実験の中で，380 K から 460 K において非整合相の存在を発見した．図 4.11 は  $[100]$  入射の回折図形である．この回折図形は電子ビームを適度に絞り，対物レンズの強度を調整し，スポット状になるように調



(a)



(b)

図 4.9: 低温相で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . (a)[001] 入射 .  
(b)[100] 入射 .

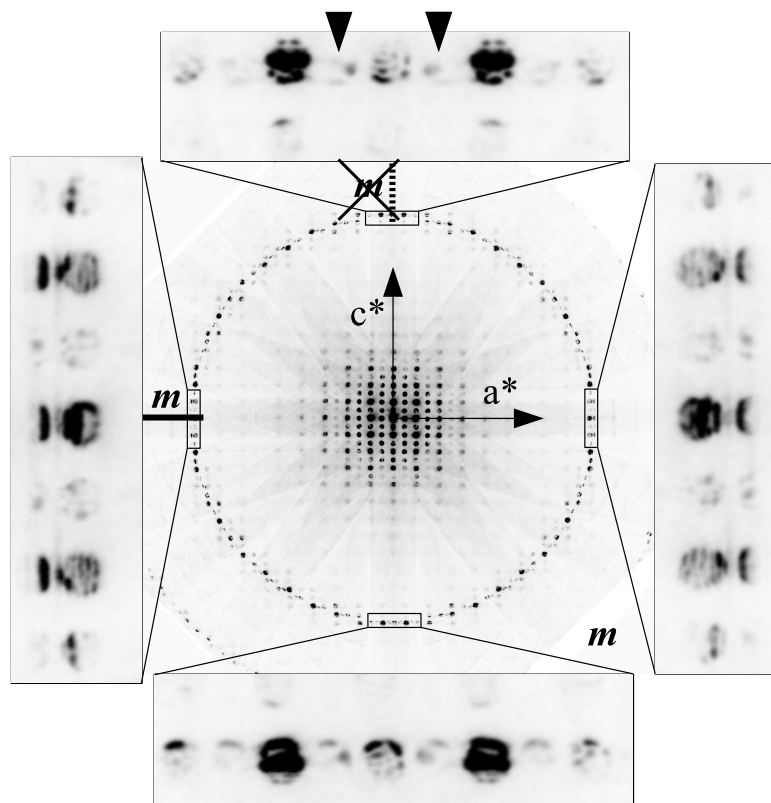
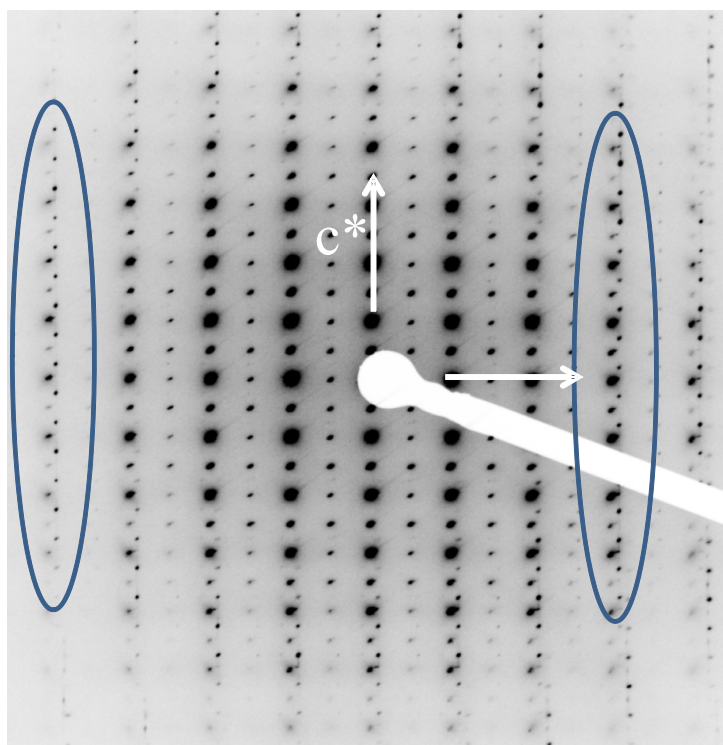


図 4.10: 低温相で撮影した A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の CBED 図形 . [010] 入射 .

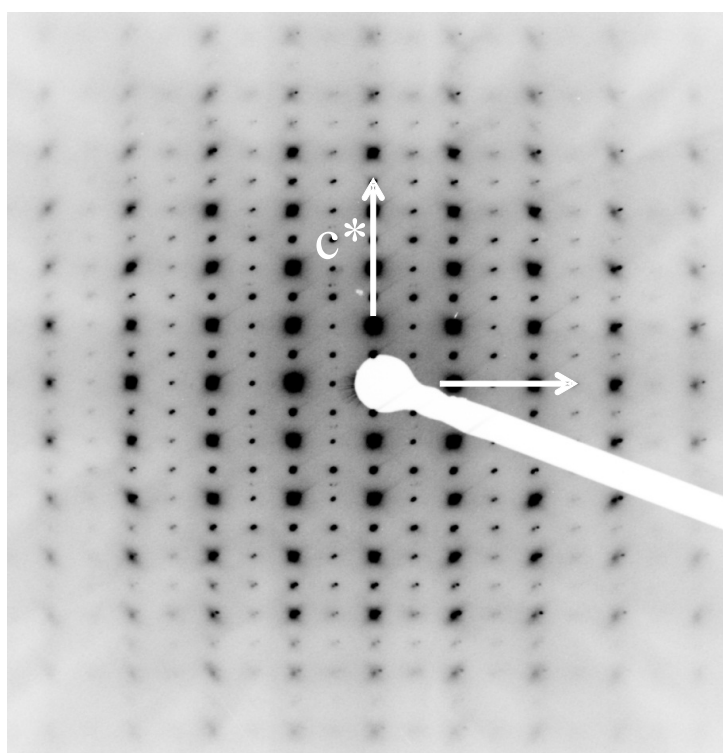
節したものである . ディスクサイズが非常に小さい CBED 図形のようなものとも考えられる . (a) は 453K , (b) は 463K での回折図形である . (a) 図では無理数の指数の反射が観測されており , 非整合相であることが分かった .

図 4.12(a) に 420 K での [100] 入射回折図形の ZOLZ 部分を示す . (b) 図は回折図形の一部を拡大したものと , 回折図形の模式図を示している . 観測された回折図形から ,  $bc$  面内の変調ベクトル  $Q$  が  $(b, c) = (\approx 0.14, 1/2)$  であることが分かった . 一方で透過波近傍ではこのような超格子が観測されなかったことから , 変調ベクトルが  $a^*$  軸成分を含んでいることが予想できる . 図 4.13 に  $c^*$  方向から見た逆格子点を示す . 図中の点線は電子線のエワルド球を示す . エワルド球と逆格子点が交わった点で回折強度が観測される . 変調ベクトルが  $a^*$  成分を持つため , 衛星反射の表れ方に違いが生じると考えられる .

図 4.14(a) に [100] 入射の HOLZ 部分を含めた回折図形を示す . 点線は電子線のエワルド球を表し , エワルド球と逆格子点が交わる付近で強度が観測される . HOLZ では , 逆格子点をエワルド球が横切る前後で強度の出る方が変化していることが分かる . このような衛星反射の強度変化は , 今回予測した逆格子点を考えることで矛盾なく説明することが可能である . また , ZOLZ 反射において  $k=6 \sim 7$  付近で衛星反射強度が最大になることから ,  $c^*$  方向から見た変調ベクトルの傾きは約 45 度であることが分かった . 以上より , 今



(a)



(b)

図 4.11: [100] 入射回折図形 . (a)453K , (b)463K . 453K では無理数の指数反射が観測された .



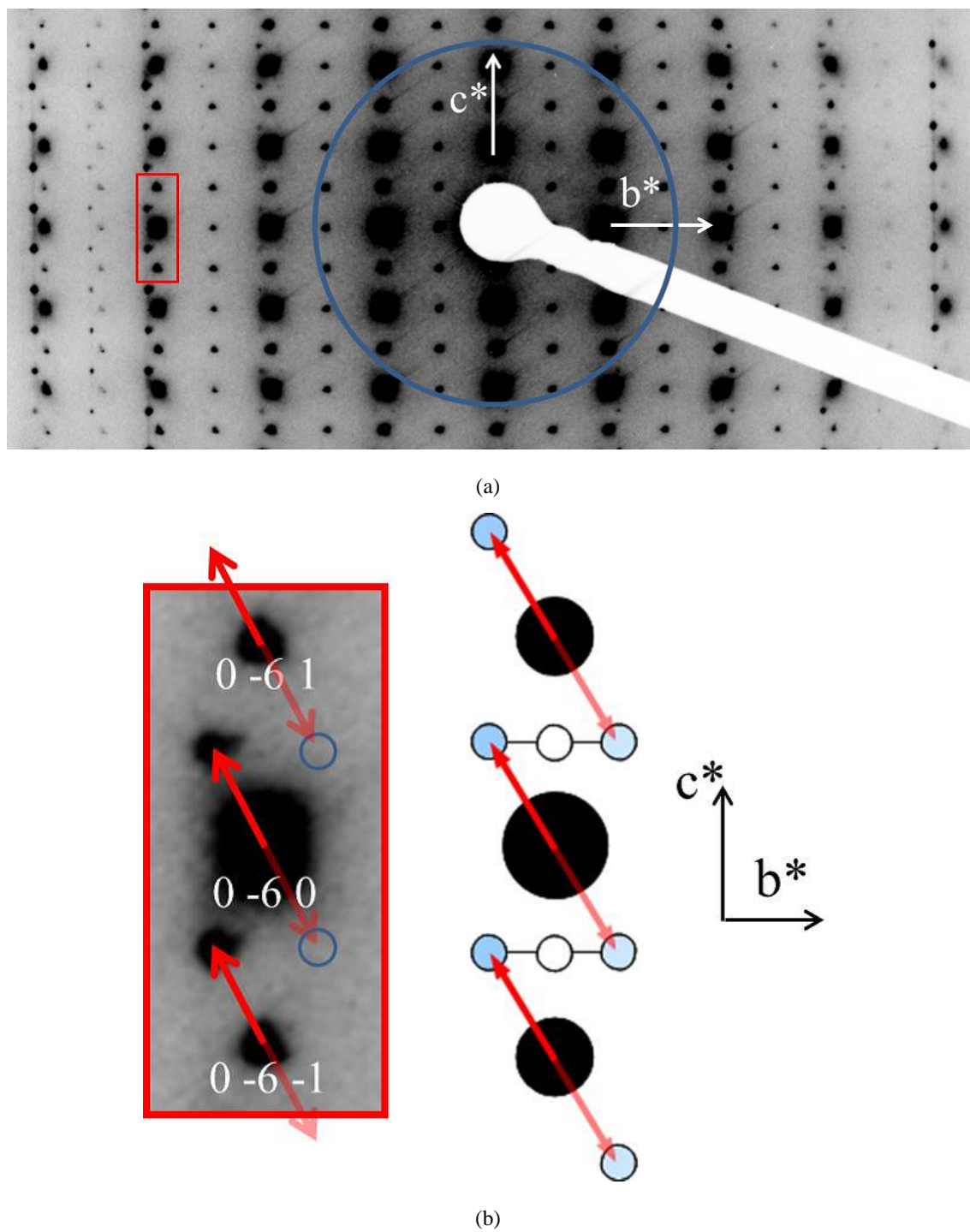


図 4.12: 非整合相 (420K) で撮影した (a)[100] 入射回折図形 . (b) 拡大図と対応する模式図 .

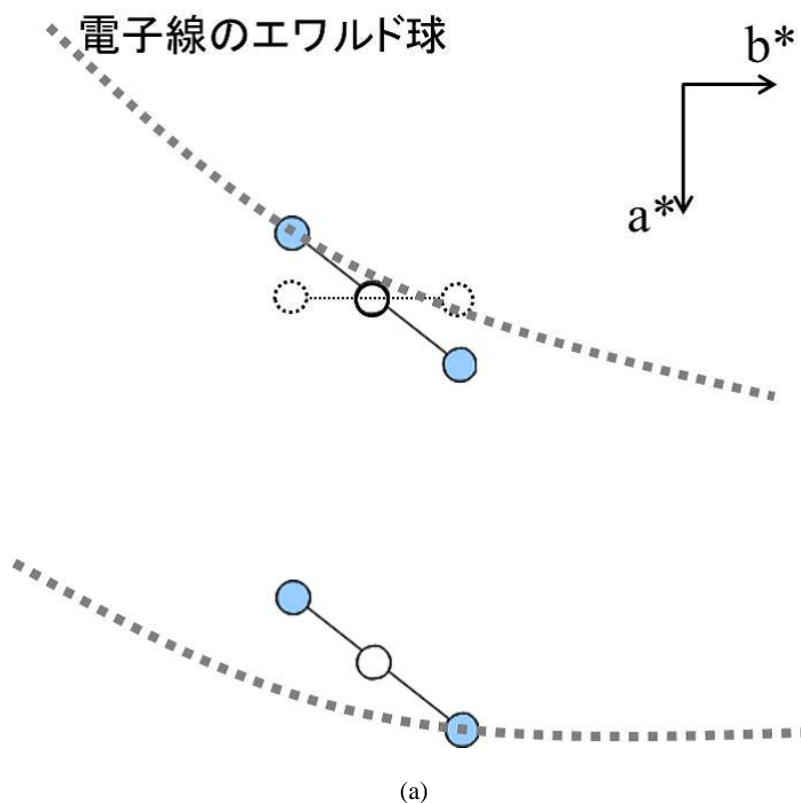


図 4.13:  $c^*$  方向から見た衛星反射の逆格子点と電子線のエワルド球．エワルド球と逆格子点の位置関係から，衛星反射の観測される向きが変化することが予想される．

回発見した非整合相における変調ベクトルは  $(\approx 0.14, \approx 0.14, 1/2)$  と決定された．

図 4.15 は非整合相 (420 K) で撮影した (a)[100] 入射，(b)[001] 入射 CBED 図形である．どちらの入射も高温相の CBED 図形と比べ，対称性が低下していることが分かる．[100] 入射 CBED 図形の対称性は  $m$ ，[001] 入射 CBED 図形の対称性は  $2mm$  であった．これらの対称性の低下は，今回決定した変調ベクトルによりよく説明することができる．

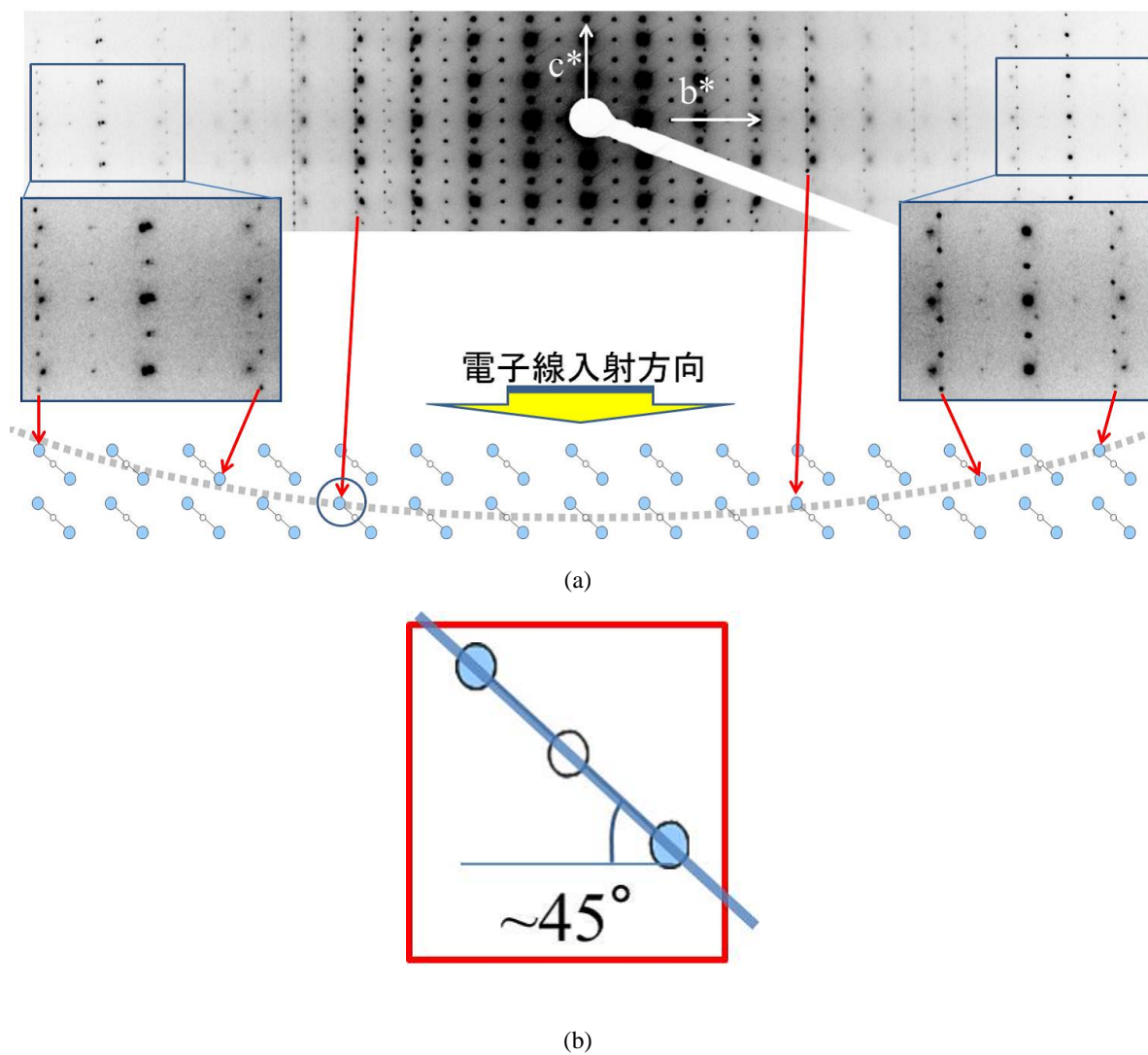
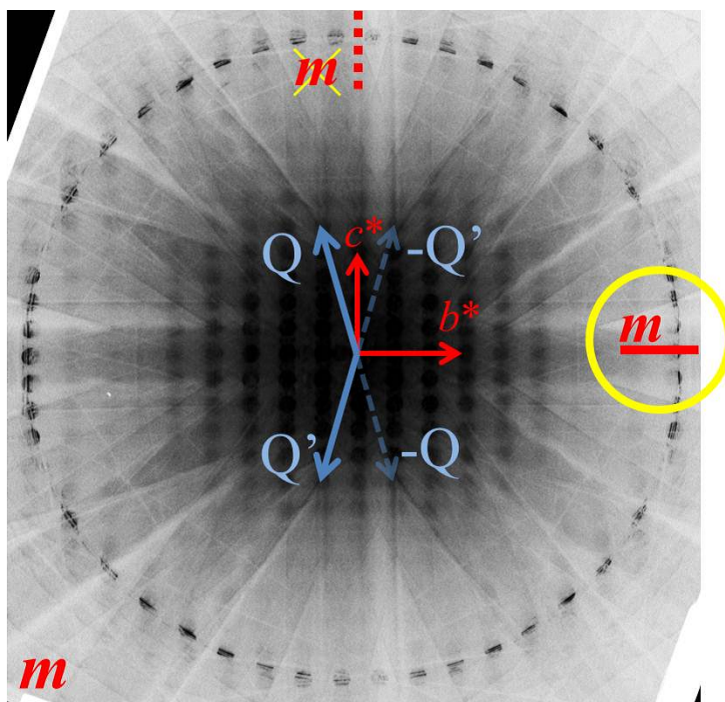
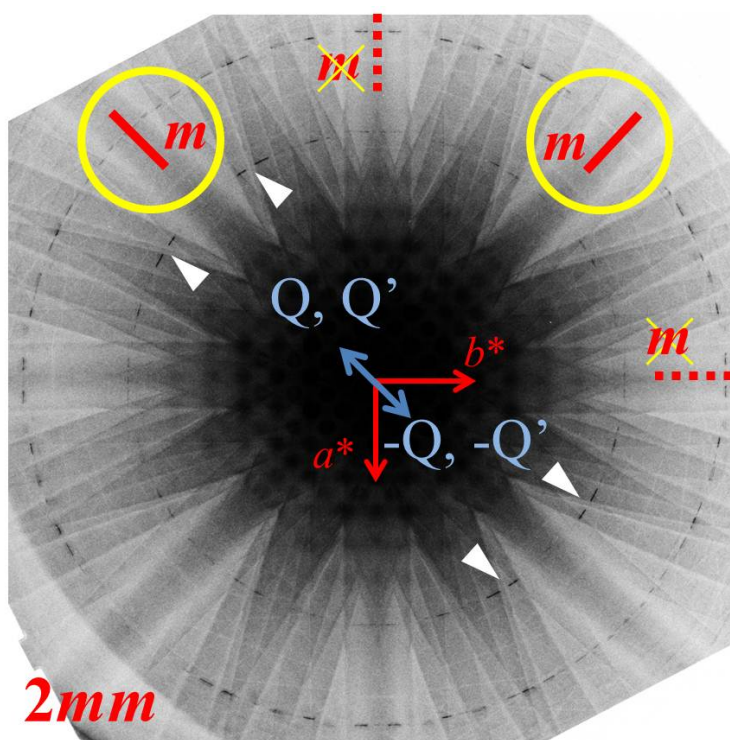


図 4.14: 非整合相 (420K) で撮影した (a)[100] 入射回折図形と対応する逆格子点の模式図 .  
 (b) 逆格子点のスプリットの模式図 . ZOLZ 反射での衛星反射の強度から , 衛星反射の逆格子点が約 45 度に分布していることが分かる .



(a)



(b)

図 4.15: 非整合相 (420 K) で撮影した (a)[100] 入射, (b)[001] 入射 CBED 図形．高温相からの対称性の低下は，今回決定した変調ベクトルによりよく説明することができる．

#### 4.4.3 電荷・軌道整列モデルの決定 (室温相・低温相)

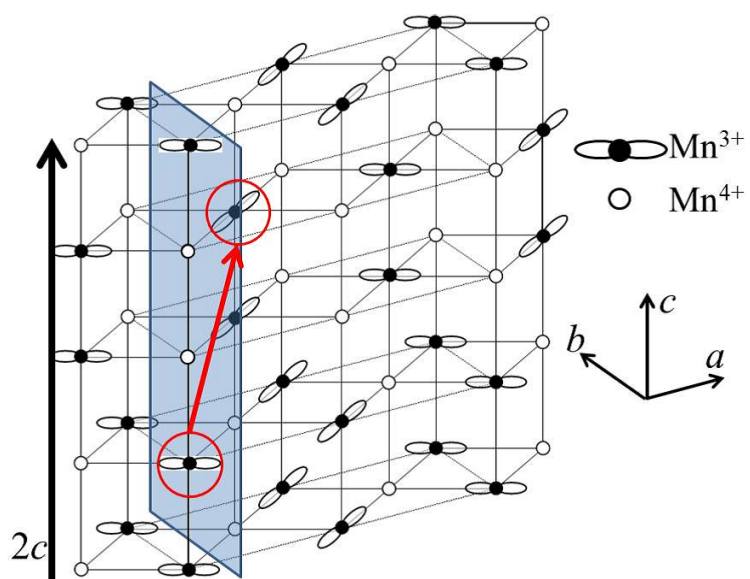
CBED 法により決定した空間群から許される電荷軌道整列モデルについて議論する．室温相と低温相の電荷軌道整列モデルは，それぞれ 2 種類ずつ報告されている．

室温相 図 4.16 は室温相で予測されている，電荷軌道整列モデルを示している． $ab$  面の  $c$  軸方向への積層方法によって 2 種類のモデルが提案されている．(a) のモデル 1 [61] は 2 層ごとに  $ab$  面内でシフトすることによって  $c$  方向 4 倍周期が発生しており，(b) モデル 2 [63] では軌道整列を示す  $\text{Mn}^{3+}$  の回転によって  $c$  方向 4 倍周期が発生している．

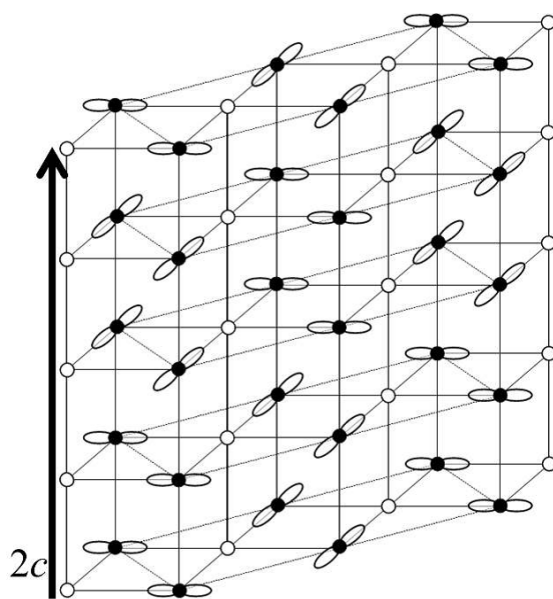
CBED 法により決定された室温相の空間群  $Pnam$  より， $[100]$  軸に垂直な  $n$  映進面が存在する．この  $n$  映進面は，モデル 1 では満たすことができるが，モデル 2 では満たされない．モデル 1 では，例えば赤丸で示した原子サイトがこの  $n$  映進面の対称操作により対応している． $c$  軸方向から見た場合の  $n$  映進面を図 4.17 に示す．CBED 法により決定した空間群より， $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の室温相の電荷軌道整列モデルはモデル 1 のみが許されることが分かった．

低温相 続いて低温相で許される電荷軌道整列モデルの考察を行う．図 4.18 は低温相で報告されている，電荷軌道整列モデルを示している．2 種類のモデルの違いは，(a) モデル 1 [64] は  $c$  軸方向にまっすぐ積層し，(b) モデル 2 [60, 62] は  $ab$  面のシフトを伴いながら積層している．

CBED 法により決定された低温相の空間群  $P2_1am$  により， $c$  軸に垂直な鏡映面を持たなければならない．モデル 1 ではこれを満たすが，モデル 2 では  $c$  軸垂直の鏡映面を持たない．モデル 1 では  $\text{SmO}$  層や  $\text{BaO}$  層に  $c$  軸垂直の鏡映面が存在する．これにより， $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の低温相の電荷軌道整列モデルはモデル 1 のみが許されることが分かった．



(a)



(b)

図 4.16: 室温相で報告されている A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の電荷軌道整列モデル .  
 (a) モデル 1 [61] . (b) モデル 2 [63] .



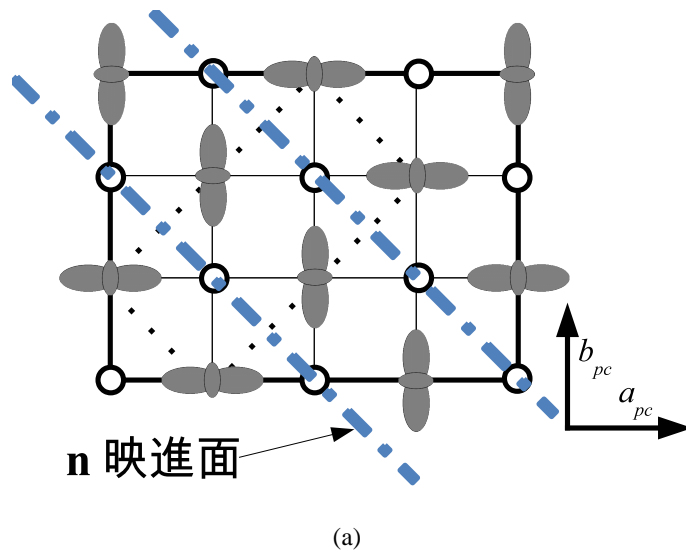


図 4.17: 室温相で報告されている  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の電荷軌道整列モデル .  
モデル 1 における  $n$  映進面 .

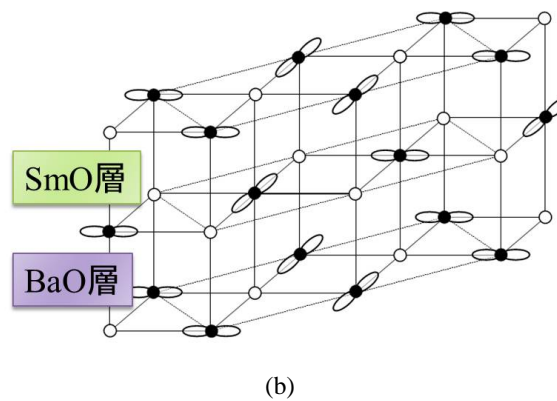
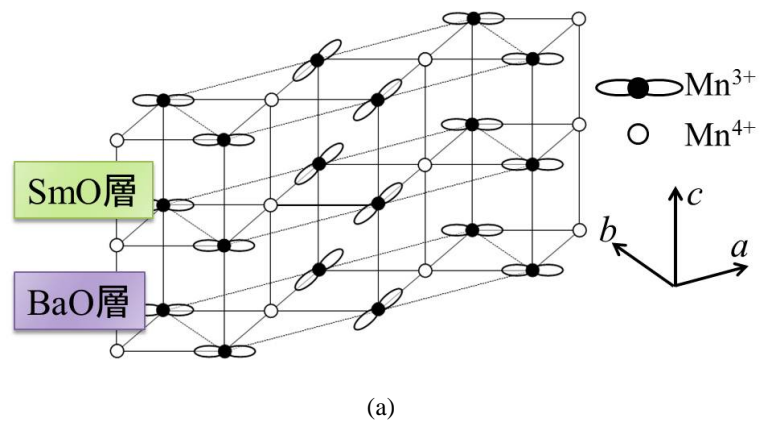


図 4.18: 低温相で報告されている  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の電荷軌道整列モデル .  
(a) モデル 1 [64] . (b) モデル 2 [60, 62] .

#### 4.4.4 結晶構造初期モデルの考察

決定した空間群から考えられる結晶構造初期モデルについて考察を行う．

**高温相** 高温相の結晶構造モデルについての考察を行う．高温相の空間群は CBED 法により  $P4/mbm$  と決定されている．この空間群では， $a$  軸（および  $b$  軸）に垂直な  $b$  映進面（ $a$  映進面）が存在している．これにより考えられる結晶構造モデルは，図 4.19(a) に示したような  $c$  軸まわりの 1 軸回転のモデルである．図中の青点線が  $a$  軸に垂直な  $b$  映進面を示している．また，Ueda らは  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造として (b) 図に示したような  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みを提唱している．これは  $\text{RO}$  層に比べて  $\text{BaO}$  層の方が大きいということによる．今回決定した空間群では  $c$  軸まわりの 1 軸回転のモデルとこの  $\text{MnO}_6$  の歪みが共存することができるため，結晶構造初期モデルとして，(a) および (b) 図の変位が同時に実現したモデルが考えられる．

**室温相・低温相**  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造の先行する解析例はない．そこでいくつかの仮定を用いたシミュレーションを行い，実験結果と比較し結晶構造の検討を行った．

図 4.20 は (a) 室温相と (b) 低温相の構造の比較を示している．黄色点線は高温相の単位胞を示す．室温相は，低温相の単位胞を副格子として， $c$  軸 2 倍にしそれらの副格子間を  $n$  映進面の対称操作を施した構造になっている．これにより室温相では上下の副格子で  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が入れ替わった構造となっている．つまり構造を簡略化することで，低温相の結晶構造を用いて室温相の結晶構造を表現できる．そこで以下では結晶構造初期モデルの構築のために低温相の結晶構造についてのみ考えることとする．

低温相の結晶構造初期モデルをいくつかの仮定を用いて考察を行った．まず非中心対称性を表すために， $\text{MnO}_6$  八面体の傾きと電荷整列を仮定した．軌道整列を表現するためには， $\text{MnO}_6$  八面体の  $ab$  面内の歪みを考慮した．図 4.21 に仮定した構造を示す．(a) 図が  $\text{MnO}_6$  八面体の傾きを表し，(b) 図が  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みを表す．これらの仮定によるパラメータを用いて CBED 図形のシミュレーションを行い，最もよく実験の CBED 図形を再現する構造を探索した．表 4.6 に用いたパラメータをまとめた．これらのパラメータの組み合わせとして 24 通りのシミュレーションを行った．実験データとの比較として結晶構造に敏感である HOLZ 反射強度を用いた．24 通りの構造に対する厚さスキャンを行い，3 方位を最も良く再現した結果を図 4.22，図 4.23，図 4.24 に示す．用いたパラメータはそれぞれ， $\text{MnO}_6$  八面体の傾き  $= 6^\circ$ ， $\text{MnO}_6$  八面体の  $ab$  面内の歪み  $= 93^\circ$ ，電荷整列は  $\text{Mn}^{3.4+}/\text{Mn}^{3.6+}$  であった． $\text{Sm}$ ， $\text{Ba}$ ， $\text{Mn}$  原子位置は cubic perovskite の位置から動かしておらず，また酸素も上記の変位以外を考慮していないため，まだ多くの反射の強度が合ってい



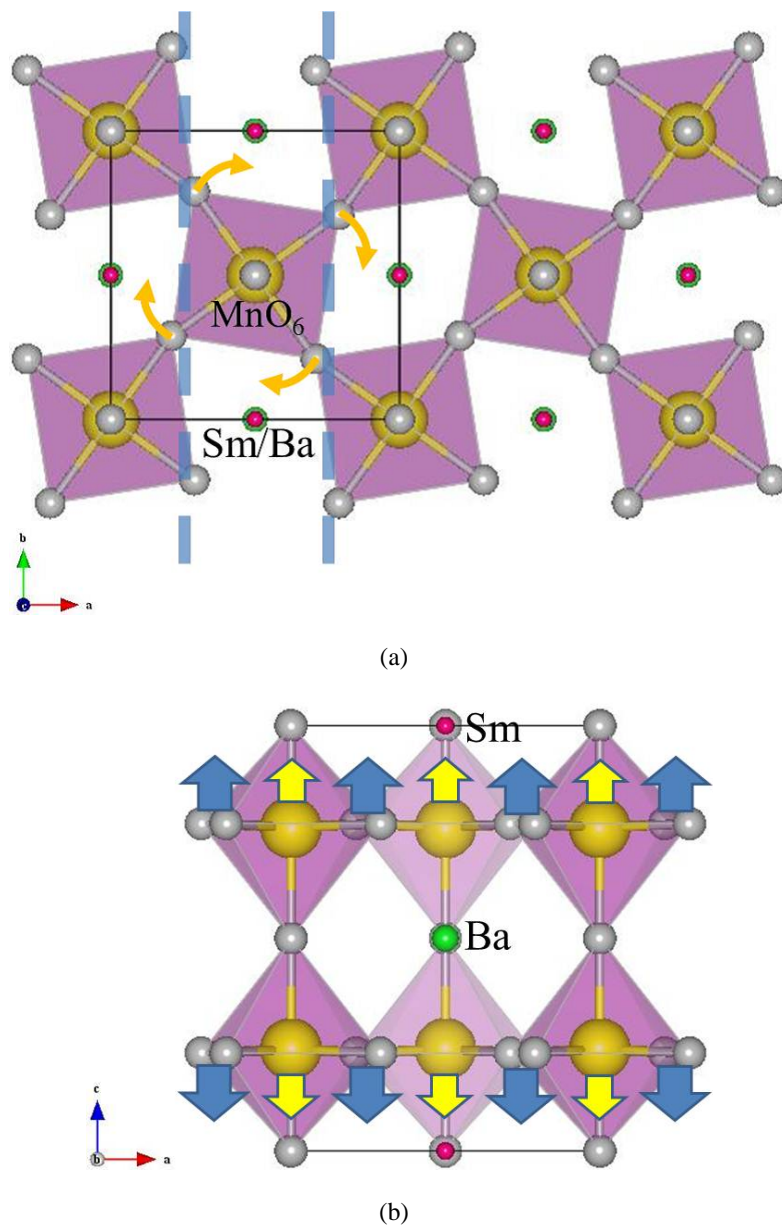
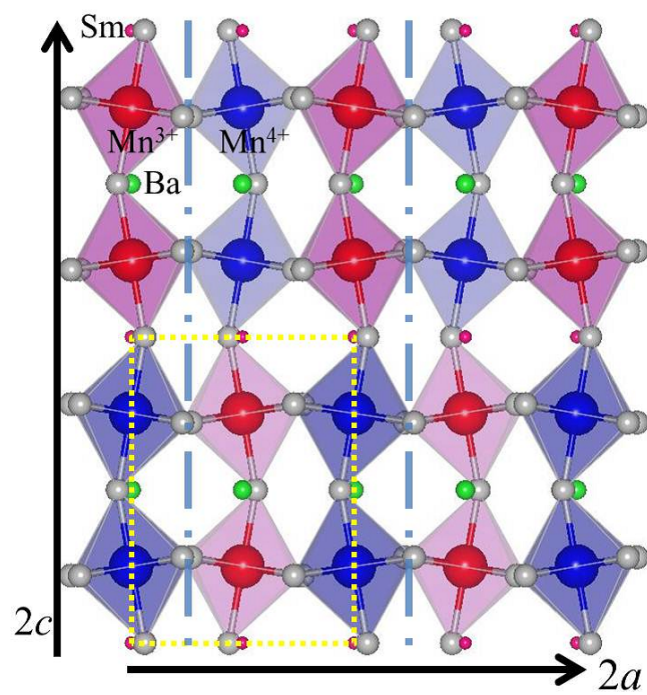


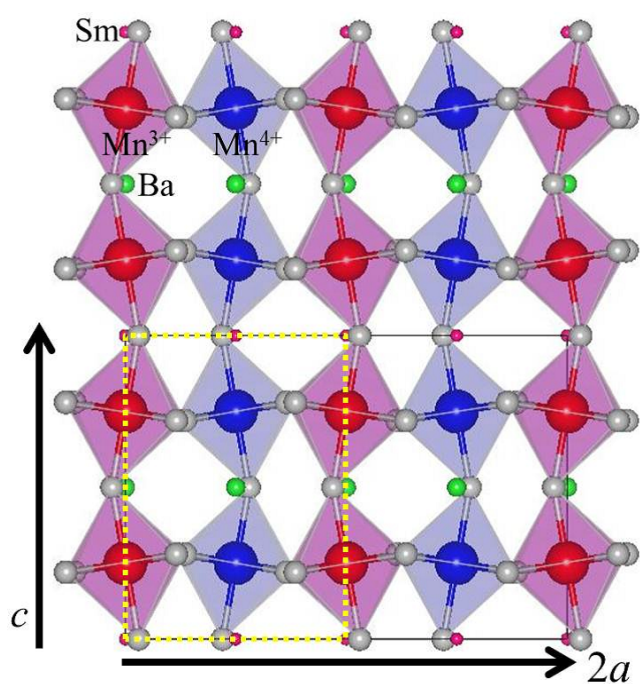
図 4.19: A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  高温相の結晶構造初期モデル．(a)c 軸まわりの 1 軸回転モデル．(b)Ueda らによる  $\text{MnO}_6$  歪みモデル．

ない．しかし,cubic perovskite のシミュレーションから強度が大きく変化し,多くの反射を再現できている．このシミュレーションで用いた原子変位の大きさは,約  $0.1\text{\AA}$  程度と小さく,cubic perovskite 構造からの変位は小さいことが予想される．Mn の価数変化に対し,特に価数変化に敏感な ZOLZ 反射の強度を最も良く再現したモデルは, $\text{Mn}^{3.4+}/\text{Mn}^{3.6+}$  の電荷整列である．このことから,電荷整列による電荷の移動は少ないことが推測できる．

図 4.25 は  $[100]$  入射 CBED 図形の HOLZ 反射の一部を示している．(a) 実験,(b) 比較のための cubic perovskite 構造に中性原子を用いたシミュレーション,(c) 今回提案した結



(a)



(b)

図 4.20: A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の結晶構造の比較 . (a) 室温相 . (b) 低温相 .

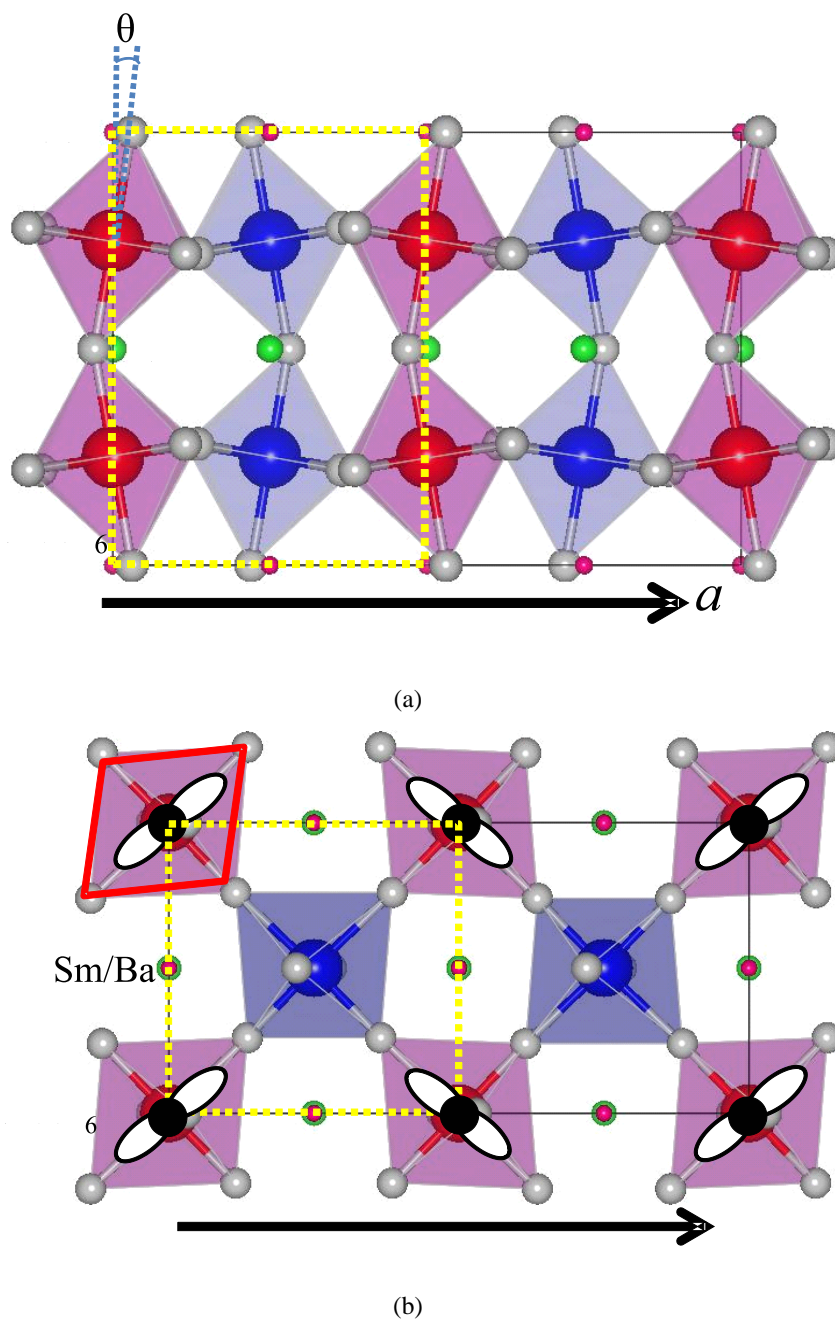
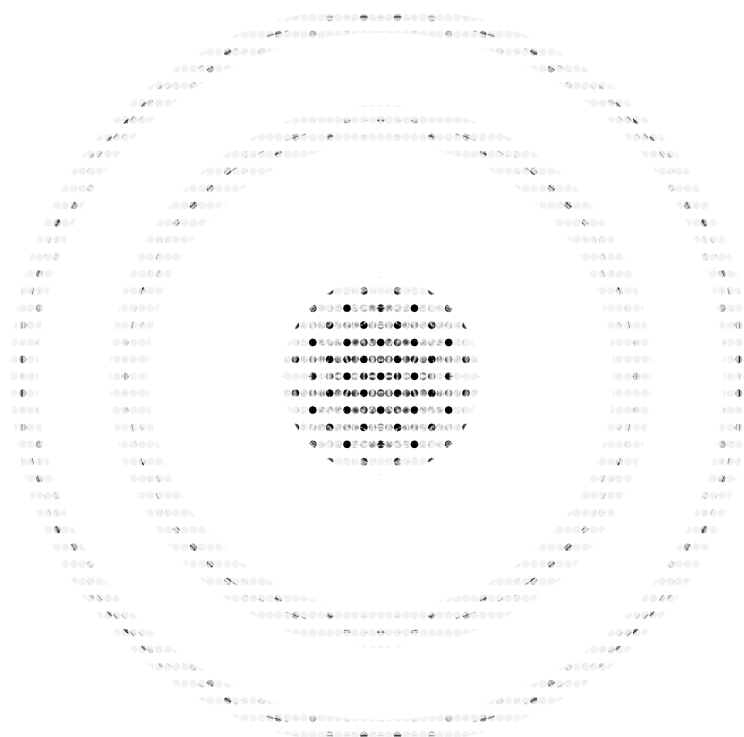
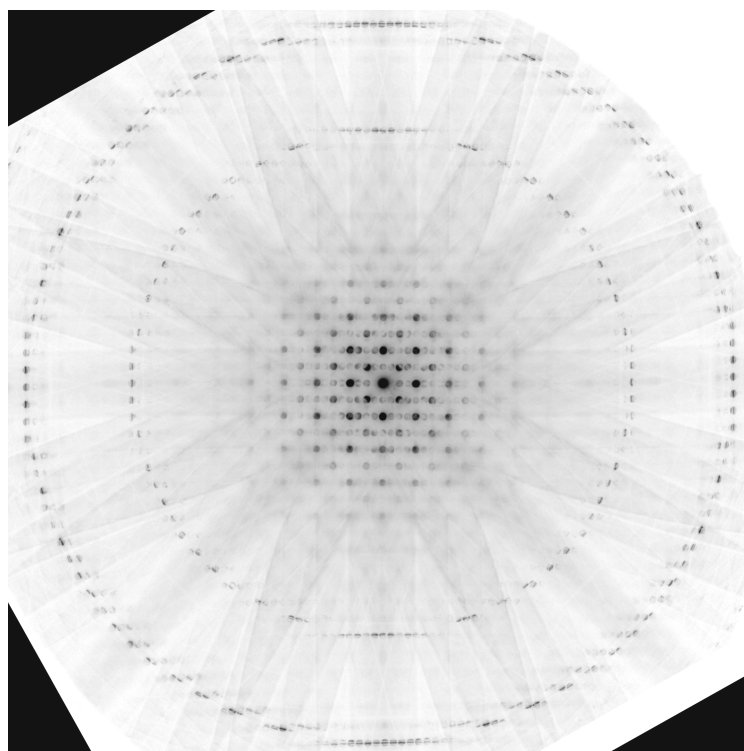
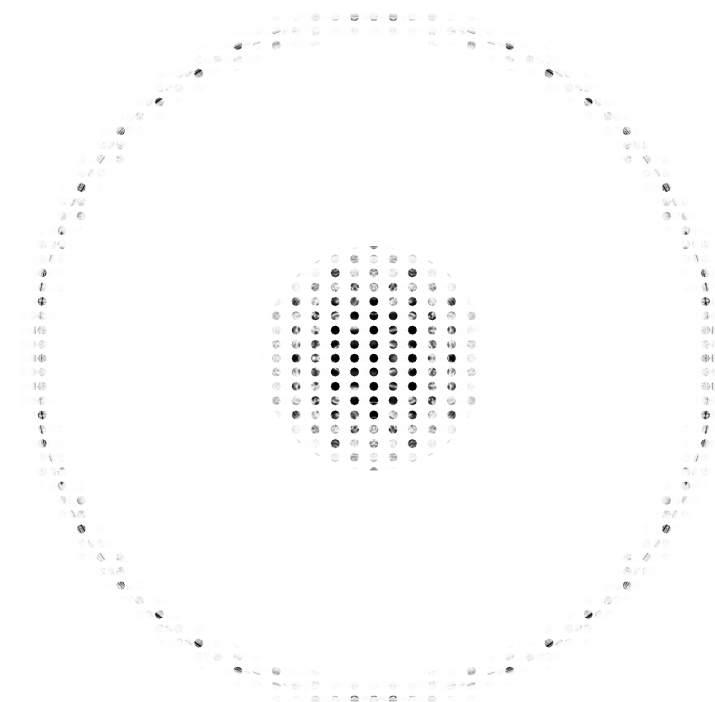
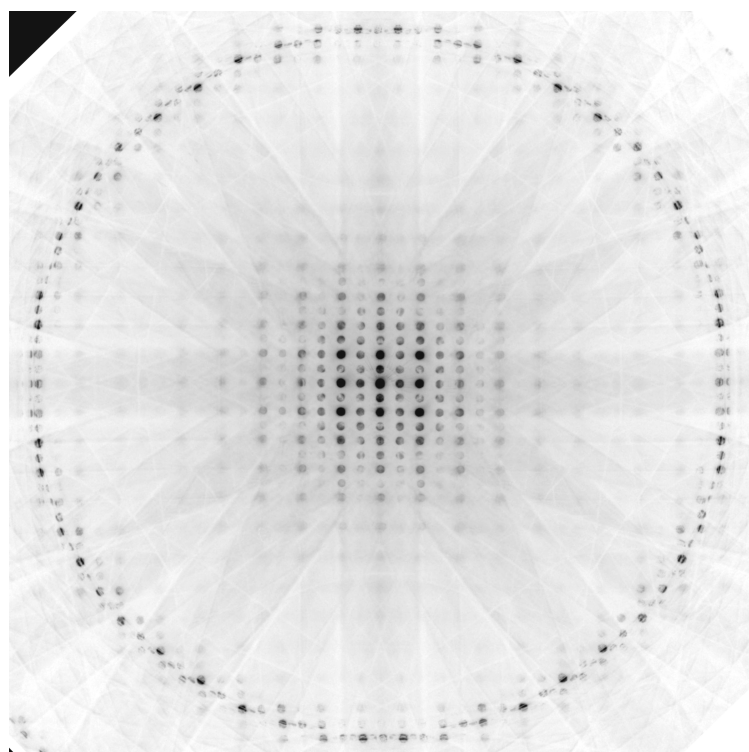


図 4.21: 仮定した結晶構造モデル．(a) $\text{MnO}_6$  八面体の傾き，(b) $\text{MnO}_6$  八面体の  $ab$  面内の歪みを表す．



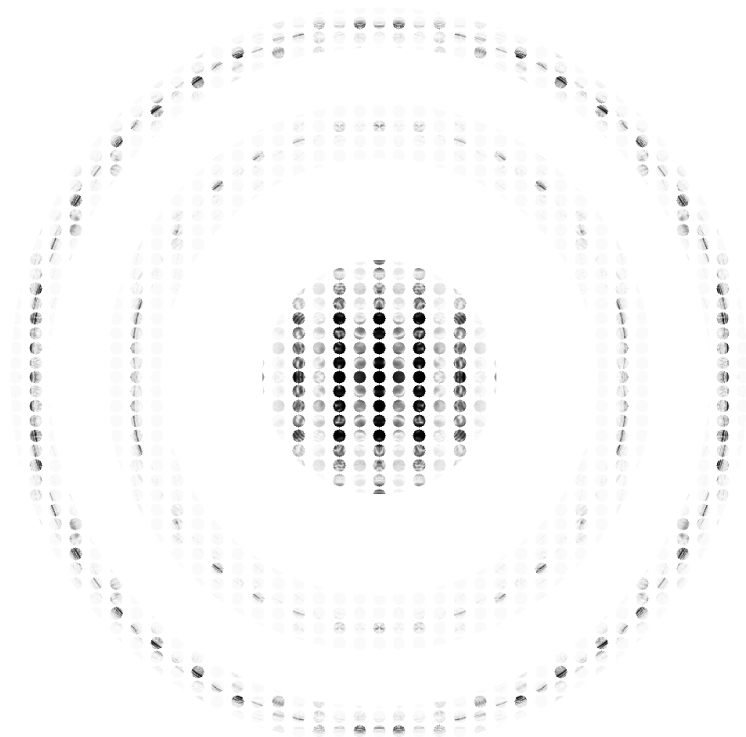
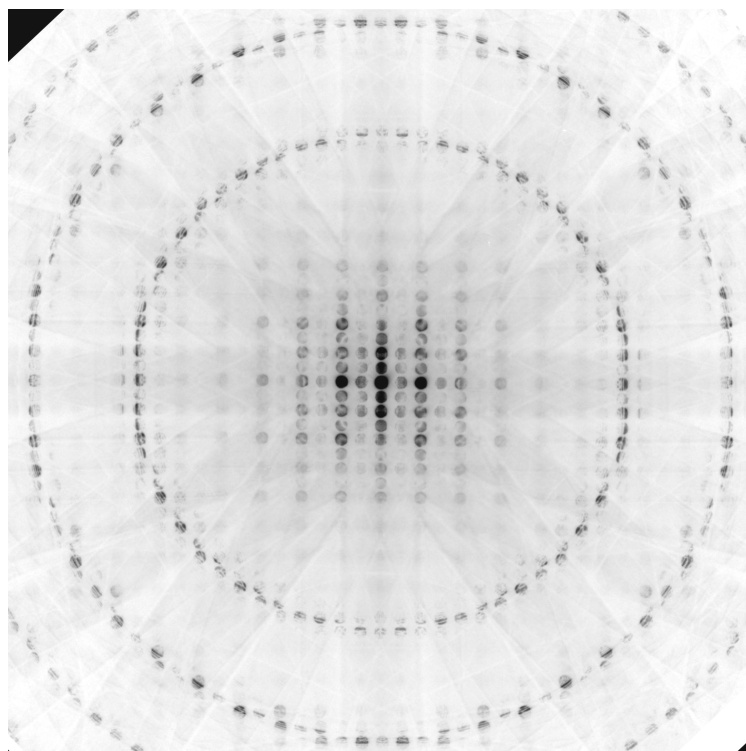
(a)

図 4.22: 実験を最も良く再現したシミュレーション結果 . [001] 入射 . (a) 実験 , (b) シミュレーション .



(a)

図 4.23: 実験を最も良く再現したシミュレーション結果 . [010] 入射 . (a) 実験 , (b) シミュレーション .



(a)

図 4.24: 実験を最も良く再現したシミュレーション結果 . [100] 入射 . (a) 実験 , (b) シミュレーション .

表 4.6: 仮定した結晶構造モデルにおけるパラメータ

MnO <sub>6</sub> 八面体の傾き	-3 ° , -6 ° , 3 ° , 6 °
MnO <sub>6</sub> 八面体の ab 面内の歪み	93 ° , 96 °
電荷整列	Mn <sup>3.4+/3.6+</sup> , Mn <sup>3.3+/3.7+</sup> , Mn <sup>3.2+/3.8+</sup>

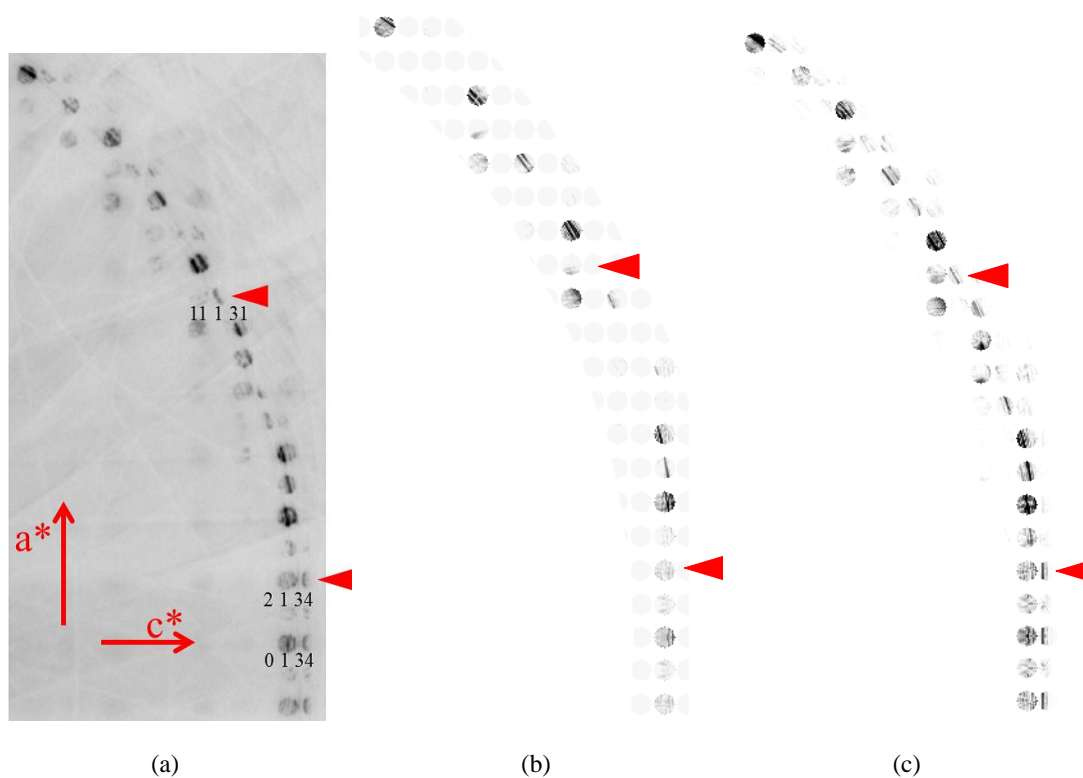


図 4.25: [010] 入射 CBED 図形 . (a) 実験 , (b)cubic perovskite 構造および中性原子を用いたシミュレーション . (c) 今回提案した結晶構造初期モデルを用いたシミュレーション .

晶構造初期モデルを用いたシミュレーションである . 矢印で示した反射などで実験の強度をよく再現しており , 今回提案した結晶構造モデルが妥当であることが分かる .



#### 4.4.5 電子強誘電体に関する考察 (低温相)

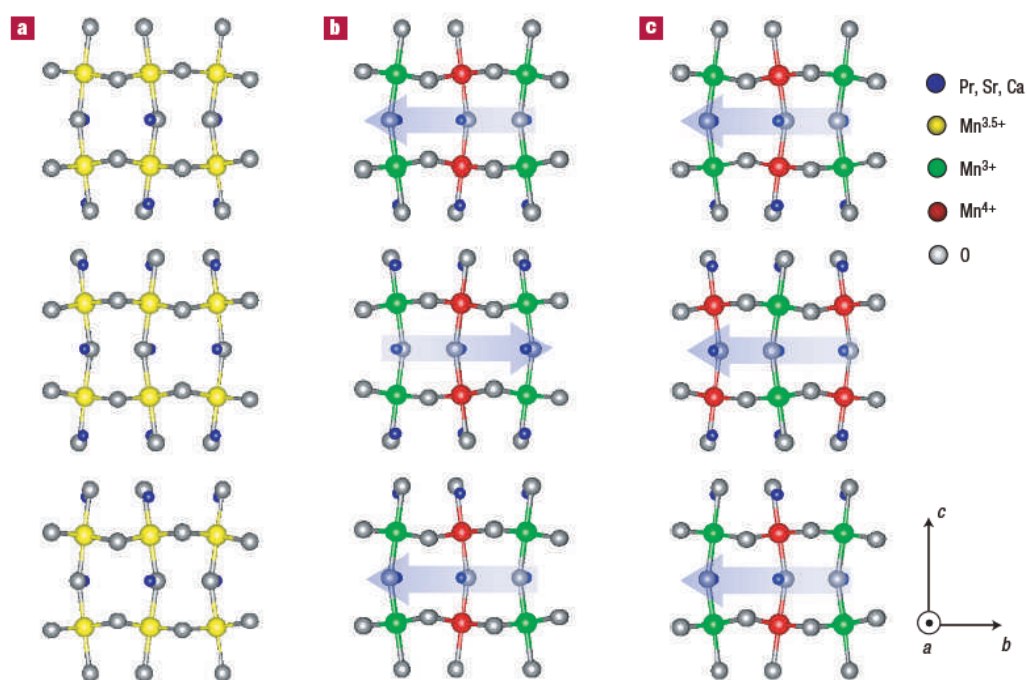
CBED 法により低温相において中心対称性の破れていることを発見した．低温相では中心対称の破れと電荷整列が共存していることから，電子強誘電体性が発現している可能性が考えられる [65]． $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  は， $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  と部分的に同様な結晶構造を持ち，電子強誘電体転移 [66] が報告されている．図 4.26 に  $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  における電子強誘電体転移の模式図を示す．中心対称は  $b$  軸に垂直な面で破れている．(a) 電荷無秩序相から，(b) 1 つ目の電荷秩序相に転移するが，上下のブロックで逆向きに分極を発生するため，全体としての分極は打ち消されている．(c) では電荷整列のパターンが変わることで，それぞれのブロックの分極方向が揃い，マクロな分極を発生させている．ここで重要なことは，層状構造のために  $\text{MnO}_6$  層の上下の環境が異なっていることである．また， $\text{MnO}_6$  の傾きにより，局所的な分極からマクロな分極が発生している．

本解析における  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  と  $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の類似点は，2 種類の電荷軌道整列相の存在と，電荷軌道整列パターンが変わるときに中心対称性が破れていることである．なお， $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  では， $a$  軸に垂直な中心対称性が破れている．

図 4.27(a) に局所的な分極発生メカニズムを示す． $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  では， $A$  サイト秩序により，各  $\text{MnO}_6$  八面体の上下の酸素はまわりの環境が異なっており，これにより 2 種類の  $\text{Mn-O}$  結合が存在していると考えられる．(b) 図は電荷非整列/整列状態の比較を示している．電荷非整列状態の場合，局所的な分極は打ち消しあってしまうが，電荷整列により  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  で発生する分極の大きさが異なることで，打ち消しきれなかった分極としてマクロな分極が発生する．つまり，本物質の場合， $A$  サイト秩序と  $\text{MnO}_6$  八面体の傾き，そして電荷整列により電子強誘電性を示すと考えられる．CBED 図形のシミュレーションにより， $\text{MnO}_6$  八面体の傾きの存在が確かめられているため，低温相は電子強誘電性を示すと考えられる．

これらを考慮して室温相と低温相の比較する．図 4.28 は (a) 室温相および (b) 低温相における局所的な分極を示している．室温相では上下の副格子で逆向きに分極を発生させるため，マクロな分極は発生しない．一方で低温相では，副格子の向きが揃うことでマクロな分極を発生すると考えられる．





(a)

図 4.26:  $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  で報告されている電子強誘電体転移モデル . (a) 電荷無秩序相 ( $T > T_{CO1}$ ) . (b) 電荷秩序相 1 ( $T_{CO} > T > T_{CO2}$ ) 上下のブロックの分極方向が逆であり , マクロな分極は発生しない . (c) . 電荷秩序相 1 ( $T < T_{CO2}$ ) 上下のブロックの分極方向が揃うことでマクロな分極が発生 [66] .

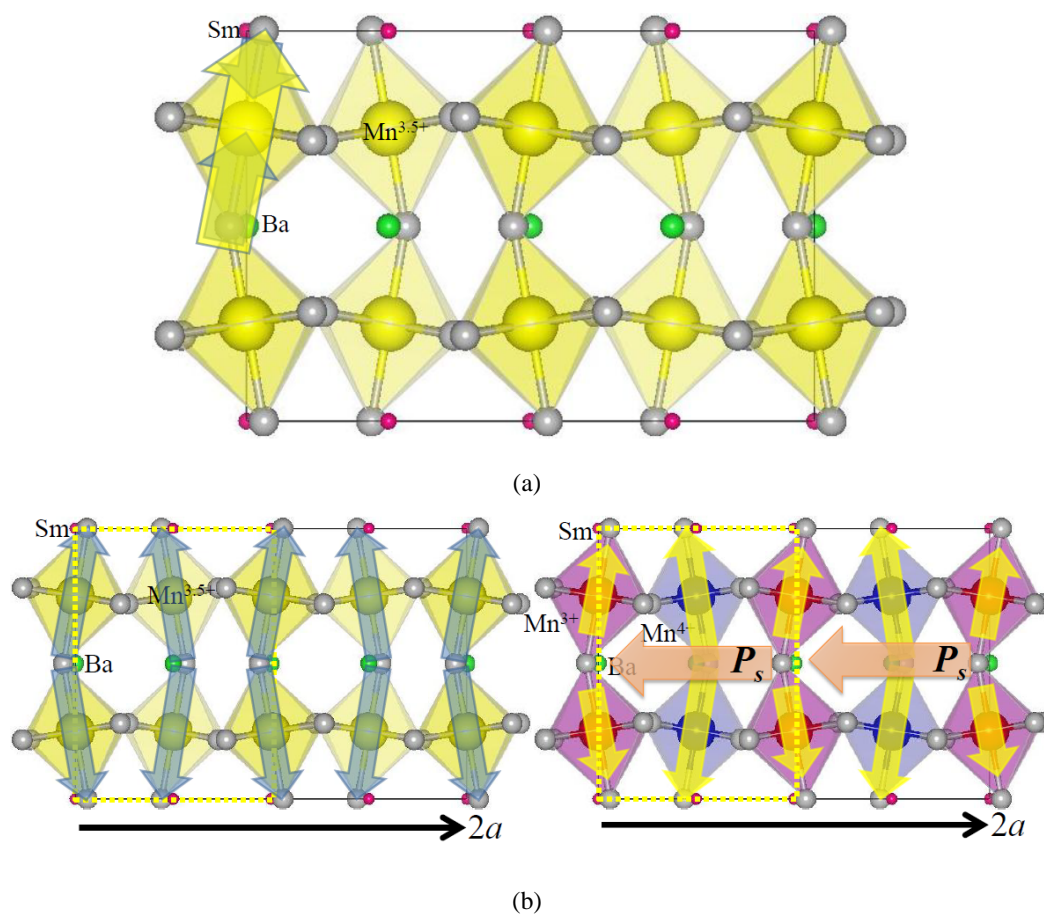
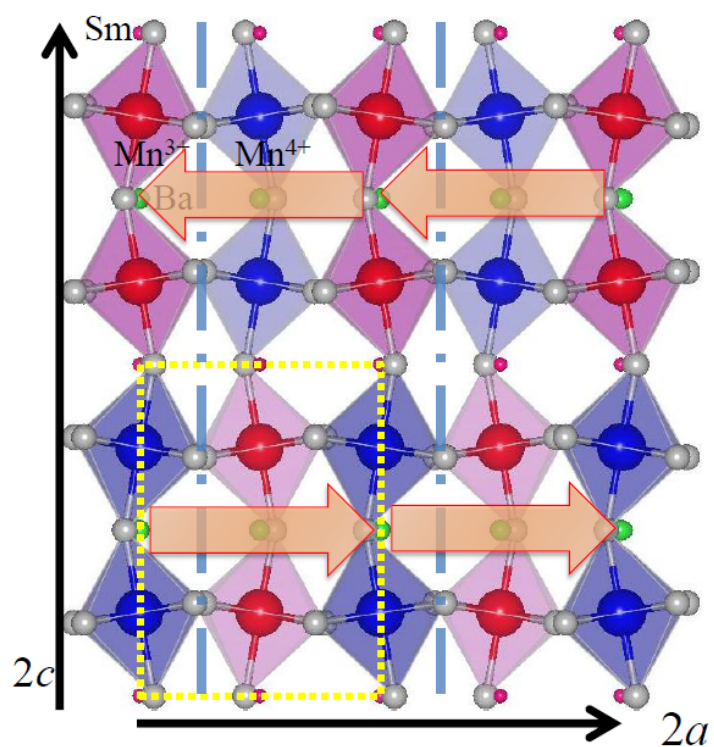
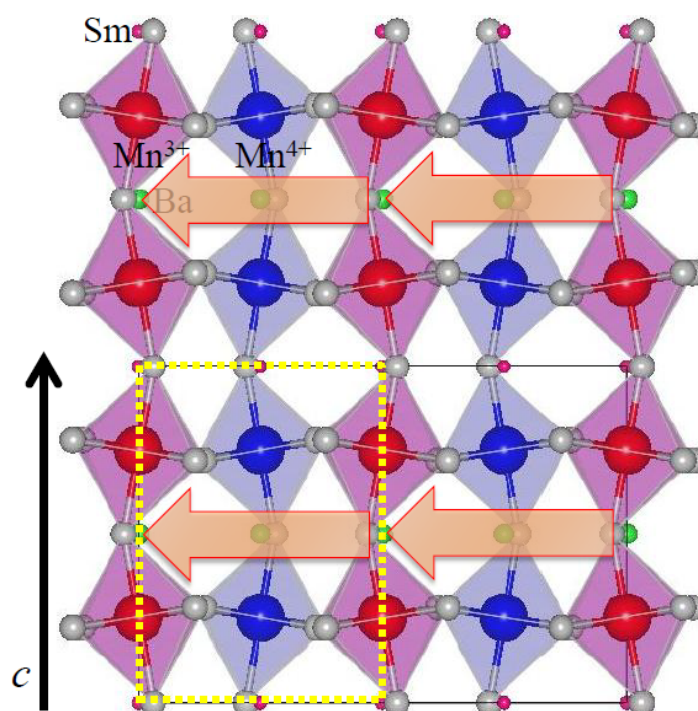


図 4.27: (a) A サイト秩序と  $\text{MnO}_6$  八面体の傾きによる分極の発生メカニズム . (b) 電荷非整列/整列状態によるマクロナ分極の発生 .



(a)



(b)

図 4.28: A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  で考えられる局所的な分極．(a) 室温相，(b) 低温相．室温相では上下の副格子で逆向きに分極を発生させるためマクロな分極は発生しない．低温相では副格子の向きが揃うことでマクロな分極を発生する．

## 4.5 まとめ

本解析では,  $A$  サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  の 90K ~ 520K の各温度相の系統的な CBED 実験を行い, 高温相, 室温相および低温相の空間群を決定した. また今回新たに高温相と室温相の間に非整合相が存在することが明らかになり, その変調ベクトルを決定した. CBED 法により決定した空間群から, 室温相および低温相の電荷軌道整列モデルを決定した. さらに空間群から考えられる結晶構造初期モデルを提案した. 低温相では中心対称性の破れを発見し, 電荷整列パターンの変化を伴った電子強誘電体の可能性を示唆した. これらの一連の複雑な構造相転移は, CBED 法による解析により初めて明らかとなった. 図 4.29 に本研究で明らかになった各温度相の空間群と, 電荷軌道整列モデルをまとめた.

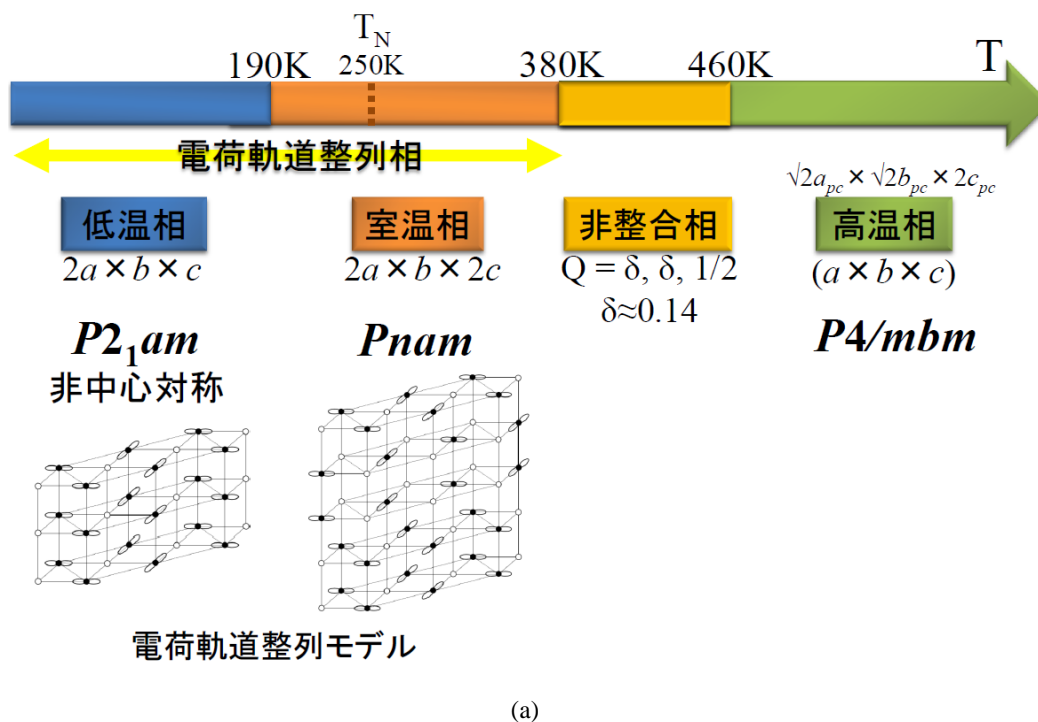


図 4.29: 各温度相における空間群と電荷軌道整列モデルのまとめ.

これらの複雑な構造相転移は, 電荷軌道整列状態に絡むものである.  $A$  サイト秩序は電荷軌道整列を安定化させ, 一連の構造相転移の大きな役割を担っていると言える. 一方で,  $A$  サイト秩序型の試料作成には困難さが含まれている. 作成方法によっては, 電荷軌道整列相で非常に小さなドメイン構造が形成されてしまい, ナノメートルサイズの電子プローブを用いたとしても, 単一入射方位の CBED 図形を取得することができない. 具体的には  $[100]$  入射と  $[010]$  入射が分離できないなどである. これらは電荷軌道整列のコヒーレンス長が短くなってしまったためと考えられる. この効果により, 室温相よりも低温

相でより良い対称性を持つ CBED 図形の撮影が可能であったと考えられる .

## 第 5 章

# 六方晶 $\text{YMnO}_3$ 強誘電相の結晶構造 ・ 静電ポテンシャル分布解析

### 5.1 はじめに

希土類 Mn 酸化物  $\text{RMnO}_3$  は希土類元素や合成方法によって斜方晶ペロブスカイト型構造もしくは六方晶ペロブスカイト型構造をとる．希土類元素のイオン半径が大きい場合，斜方晶ペロブスカイト型構造となり，ドーピングにより巨大磁気抵抗効果を示すことが知られている．一方，比較的イオン半径が小さな希土類元素の場合，六方晶ペロブスカイト型構造となり，磁性と誘電性を同時に示すマルチフェロイック物質となる可能性があることが知られている．

本研究で解析を行った六方晶  $\text{YMnO}_3$  は， $\text{Mn}_5$  六面体に位置する Mn サイトにおいて， $x^2 - y^2$  軌道が選択的に占有され， $3z^2 - r^2$  軌道が非占有である特異的な軌道状態が予測されている [68]．また，キュリー温度 914K 以下の強誘電体であり，さらに 74K で反強磁性転移を示すマルチフェロイック物質である．近年，クローバーリーフ状の複雑なドメイン構造を持つことが報告され (図 5.1) [69]，そのドメイン構造解明のためにも精密な構造解析が求められている．解析は室温強誘電相で行った．特異的な軌道状態である Mn サイトや，分極に大きく寄与していると考えられている Y サイトまわりの静電ポテンシャル分布を決定し，強誘電性の発現機構を明らかにすることを目的とした．CBED 法による解析としては複雑な強誘電体への応用である．大きな単位胞を持つ物質の場合，多くの反射が観測されるため多重散乱の経路が多くなる．これによる多重散乱の効果の増大が予測される．さらに計算に要する時間も膨大となる．このような解析の困難さをいかに克服するかも本研究の目的のひとつである．



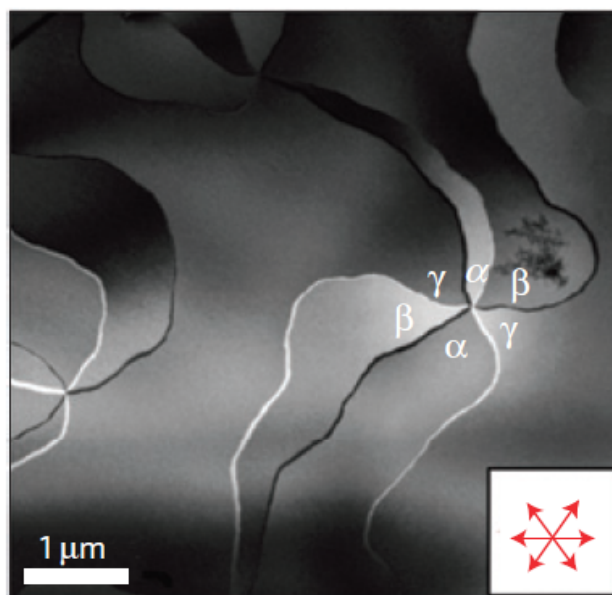


図 5.1: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  のクローバーリーフ状のドメイン構造．図中の  $\alpha, \beta, \gamma$  は異なるドメインを表す [69]．

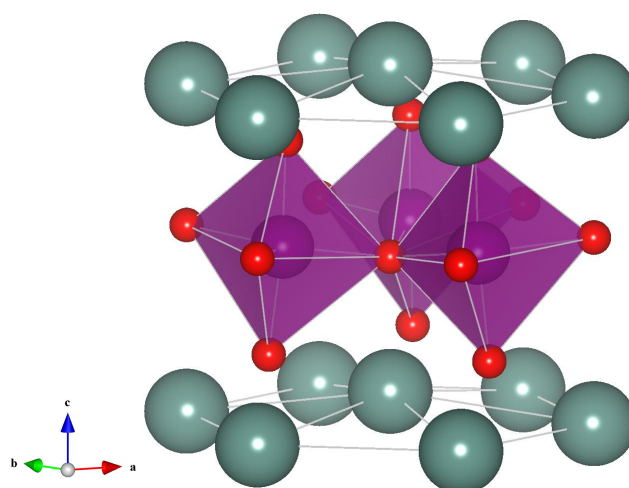


図 5.2: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の結晶構造．

## 5.2 六方晶 $\text{YMnO}_3$ の結晶構造と強誘電性の発現機構

図 5.2 に六方晶  $\text{YMnO}_3$  の結晶構造を示す．Y は 2 サイトあり，c 軸方向で異なる変位を持つ．また，3 つの  $\text{MnO}_5$  六面体がある． $\text{MnO}_5$  の結晶場により  $\text{Mn}3d$  軌道のエネルギー準位は図 5.3 のように分裂しており， $\text{Mn}^{3+}$  の  $3z^2 - r^2$  軌道のみが非占有の軌道状態が予測されている [69]．

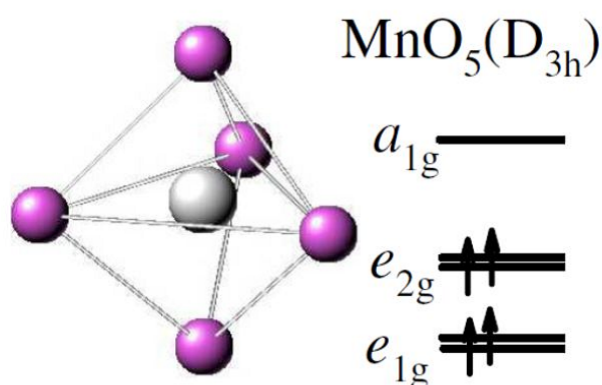


図 5.3: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の  $\text{MnO}_5$  結晶場による  $\text{Mn}3d$  軌道の結晶場分裂．[68]

強誘電性は Y の変位によると考えられているが，その Y の変位が発生するメカニズムとして 2 種類のモデルが提案されている．1 つ目が  $\text{Mn}_5$  六面体の傾きにより Mn 三量体が形成し，それにより Y が変位し分極が発生しているというモデルである [70, 71]．もう 1 つは，三量体の中心に位置する酸素と Y の間に共有結合が発生し，これにより Y が変位し分極が発生しているというモデル [68, 72] である．本研究では，CBED 法による結晶構造および静電ポテンシャル分布解析から，これらの強誘電性発現機構のどちらが妥当であるかを明らかにする．

## 5.3 実験

### 5.3.1 試料

六方晶  $\text{YMnO}_3$  試料は，東北大学多元物質科学研究所の有馬孝尚教授（現東京大学新領域創成科学研究科）に提供していただいた．純度 99.9% の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を初期物質とし，空气中で 1373K で 14 時間仮焼きした．ロッド状にプレスした後，さらに空气中で 1623K で 14 時間焼結させ，多結晶体を作成した．単結晶育成は窒素雰囲気中で Floating-zone 法により行った．

電子顕微鏡用観察試料は，粉碎後貼り付けにより作成した．単結晶をメノウ乳鉢で粉碎し，約  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  の試料片を得る．実体顕微鏡で観察しながら，各試料片を十分細かい銅線などで静電気によりピックアップし，接着剤アラルダイトを用いて Cu メッシュ上に貼り付けることで作成した．その際，電子線が透過しやすいように試料片の向きを注意した．



### 5.3.2 実験条件

実験はエネルギーフィルター透過型電子顕微鏡 JEM-2010FEF と 2 軸傾斜室温ホルダーを用い，下記の条件で行った．実験温度は室温である．加速電圧は，十分な高角散乱の強度の取得と動力学回折計算にかかる時間の短縮，およびオメガフィルターの性能を十分に発揮させるという観点から 100kV を選択した．Si を用いた加速電圧の測定から，正確な加速電圧を見積もった．エネルギースリット幅は各レンズ条件において高角散乱を取り込むために十分なスリット幅とした．

- 試料温度：300K
- 加速電圧：101.05kV
- エネルギースリット幅： $0 \pm 10\text{eV}$

### 5.3.3 実験結果

図 5.4 および 5.5 に室温で撮影した六方晶  $\text{YMnO}_3$  の CBED 図形を示す．図 5.4 は CBED 図形のディスクサイズの異なる  $[100]$  入射，図 5.5 は  $[120]$  入射であり，全て  $c$  軸に垂直な入射である．CBED 図形の whole pattern symmetry は全て  $m$  であり， $c$  軸に垂直な鏡映対称が破れている．これにより  $c$  軸方向に極性を持つことが分かる．

CBED 図形のディスクサイズは収束角に依存している．図 5.6 に模式図を示す． $[100]$  入射では ZOLZ の  $0kl$  反射 ( $l=\text{odd}$ ) は  $c$  映進面により消滅し，ZOLZ 内では遠回り反射経路もないため強度をほぼ持たない．(a) 図では 000 透過ディスクと 002 反射ディスクが隣り合うように収束角を調節している．しかしこの場合，HOLZ 反射ではディスク同士が重なってしまう．(b) 図では 000 透過ディスクと 001 反射ディスクが隣り合うように反射ディスクのサイズを変更している．

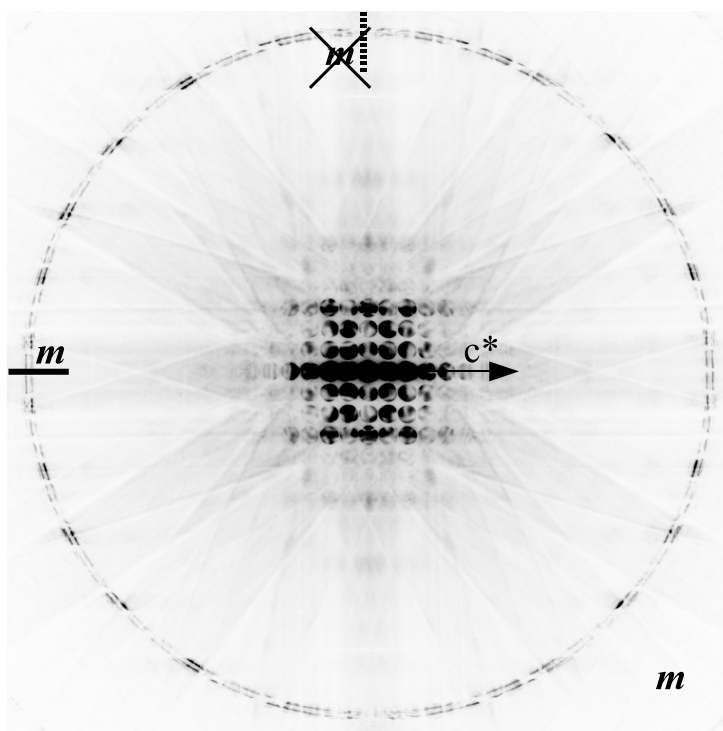
以下では，ディスクサイズの大きな  $[100]$  入射 CBED 図形を  $[100]\text{ZOLZ}$ ，ディスクサイズの小さな  $[100]$  入射 CBED 図形を  $[100]\text{HOLZ}$  と呼ぶこととする．

## 5.4 定量解析および結果

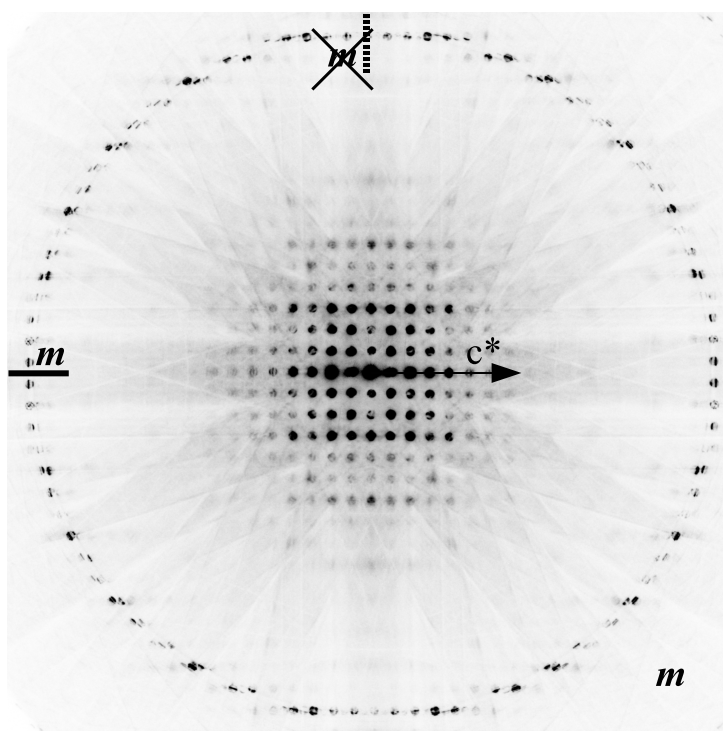
### 5.4.1 CBED 法による定量解析

#### 試料厚さの初期値

試料の厚さは動力学回折計算には必須のパラメータであり，解析においては他のパラメータと同時に精密化することを第 2 章で述べた．厚さを変化させながら行ったシミュ

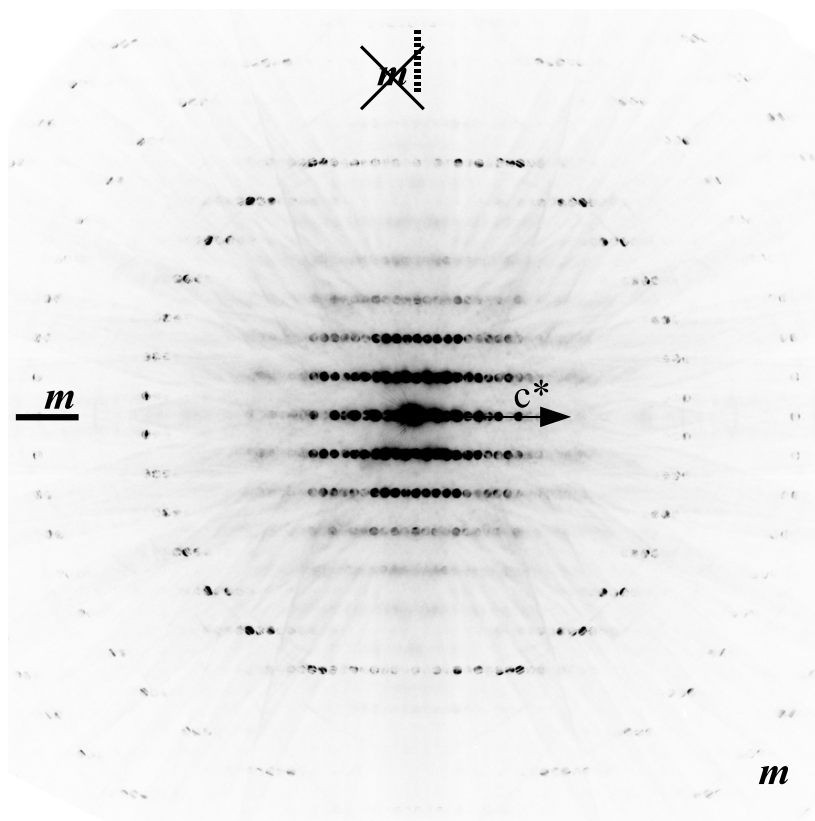


(a)

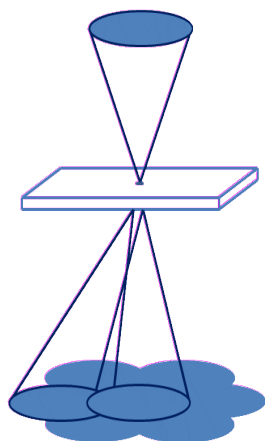


(b)

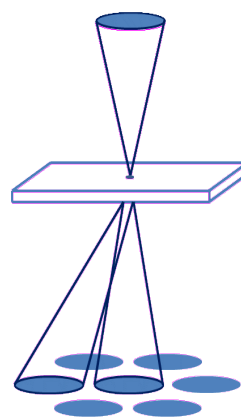
図 5.4: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の CBED 図形．ともに  $[100]$  入射であり，CBED 図形のディスクサイズが異なっている．(a) ディスクサイズ大，(b) ディスクサイズ小．



(a)

図 5.5: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の CBED 図形 [120] 入射 .

(a)



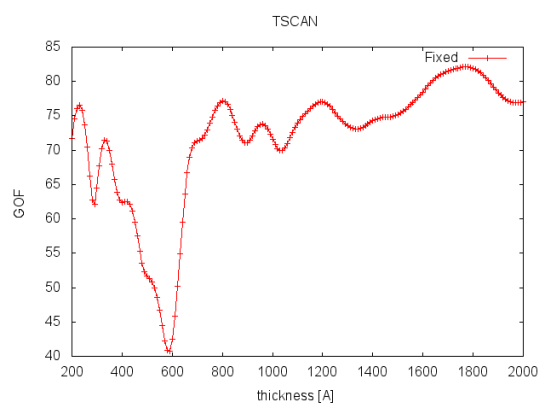
(b)

図 5.6: 異なるディスクサイズの CBED 図形 (a) ディスクサイズ大, (b) ディスクサイズ小 .

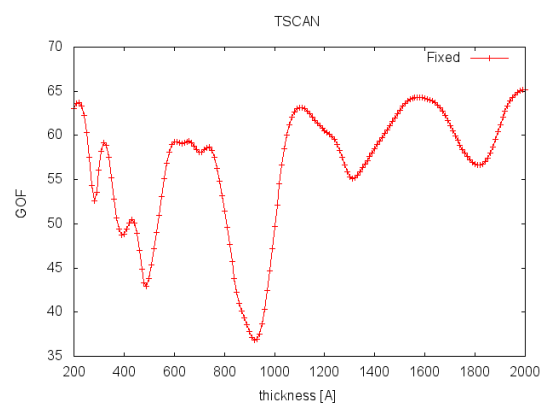
レーションと実験を比較し，最も GOF が小さいときの厚さを初期値として決定した (図 5.4.1)．各入射の厚さの初期値は表 5.1 とした．スケール因子は，実験と計算の強度の絶対値を合わせるための因子であり各入射方位ごとに 1 つの値を持つ．

表 5.1: 各入射方位の試料厚さとスケール因子の初期値

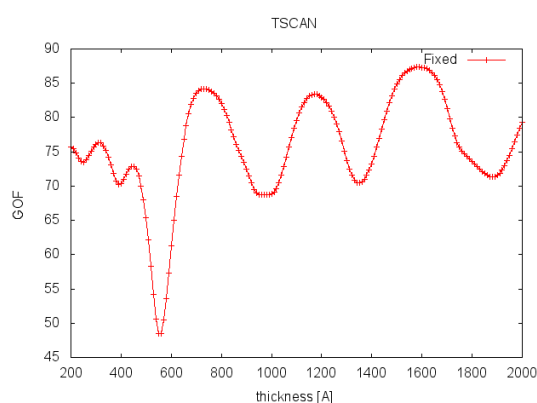
入射方位	厚さ (Å)	スケール因子
[100]ZOLZ	590	163.53
[100]HOLZ	910	212.864
[120]	550	152.5



(a) [100]ZOLZ 入射



(b) [100]HOLZ 入射



(c) [120] 入射

図 5.7: CBED 図形の厚さに対する GOF の変化

### 解析条件および解析初期値

本解析で用いた CBED 図形から切り出した反射ディスク数，反射ディスクの計算点数，計算に取り入れた波の数は表 5.2 の通りである．ここで，表中の EXACT とは Bethe の Matrix 法で計算する際に厳密に取り入れた波の数である．

表 5.2: 解析で用いた反射ディスク数，反射ディスクの計算点数，計算に取り入れた波の数

入射方位		[100] ZOLZ	[100] HOLZ	[120]
反射ディスク数	ZOLZ	42	28	42
	HOLZ	28	51	45
反射ディスクの計算点数	ZOLZ	9534	3164	4746
	HOLZ	6356	5763	5085
計算に取り入れた波の数	EXACT	1121	999	825

通常の解析では，ZOLZ 反射よりも HOLZ 反射の数の方が多くなる．しかし，[001]ZOLZ 入射では，構造因子の精密化を主な目的としたため，強度の比較を行った ZOLZ 反射の数が HOLZ 反射の数を上回っている．一方，[001]HOLZ 入射では，原子位置および温度因子の精密化を主な目的としたため，HOLZ 反射の数の方が多くなっている．また，計算に取り入れた波の数は，これまでの CBED 法による解析で最も多くなっている．これは格子定数が大きいと，数多くの反射が観測されていることに対応する．精密化に要する計算時間から，表 5.2 のように取り入れる波の数を定めた．たとえば 3 方位を同時に解析に用い，精密化するパラメータが 10 個の場合，非線形最小二乗の 1 サイクルにつき 1CPU で約 6000 分要する．これ以上の数の波を計算に用いることは，96 ノードのクラスターを用いたとしても現実的ではない．

解析の初期値として，Munoz らの解析結果 [73] を用いた．Aken らによる報告 [74] もあるが，Munoz らの結果の方が GOF がわずかに良かったため Munoz らの結果を初期値として用いた．

### CBED 図形のフィッティング結果と精密化したパラメータ

フィッティングにおける問題点 Munoz らの解析結果 (原子位置および温度因子) と，表 5.1 で示した試料厚さとスケール因子，および Independent Atom model により計算された結晶構造因子による，各 CBED 図形の計算と実験の初期状態を図 5.8，図 5.9，図 5.10 に示す．[100] 入射では HOLZ 反射での不一致が大きく，[120] 入射では ZOLZ 反射 HOLZ 反射ともに実験と計算の残差が非常に多い．これらは過去の報告の原子位置の精

度が足りないことと、構造因子を IAM で計算していることに起因すると考えられる。今回のように多重散乱の効果が強い系の場合、結晶構造因子は IAM からずれていることによる。以下、実験と計算の不一致を原子位置、温度因子および結晶構造因子の精密化により改善していく。

まず、各入射の個々の解析を行う。これはそれぞれの方位から見たときの原子変位や、結晶構造因子を精密化する他、反射ディスクの位置補正やより正確な厚さやスケール因子を決定するためである。解析はまず原子位置を 1 サイトごと精密化し、徐々に一度に精密化するサイト数を増やした。その後各サイトの温度因子精密化し、それぞれの原子サイトの精密化の後に結晶全体の原子位置および温度因子を精密化した。その後逆格子ベクトルの小さな順に 1 つずつ結晶構造因子を精密化した。原子位置・温度因子の精密化と結晶構造因子の精密化は交互に GOF の改善が見られなくなるまで繰り返した。

しかし、上記手順で解析を進めたところ、実験と計算の良好一致は見られなかった。精密化に用いる実験データの変更や精密化するパラメータの順序の変更を行ったが改善は見られなかった。特に ZOLZ の各反射の強度のバランスが計算と異なっていた。その主な原因は厚さとスケール因子が実験と合っていないことであると考えられる。この厚さとスケール因子の不一致は、初期値として用いた原子位置の精度が低いことと、強誘電性に起因する結晶構造因子の変化を考慮せず IAM を用いていることによると考えられる。これまでの CBED 法による解析では、適した初期値があったために見られなかった問題点である。強誘電体への適用例の場合、IAM を用いたとしても、本解析で見られるような実験と計算の非常に大きな差異は見られていない。これは今回解析を行っている六方晶  $\text{YMn}_3$  は単位胞が大きいこと、隣り合う反射同士の距離が非常に近い。つまり電子線の多重散乱の経路が多くなるため、多重散乱の効果が非常に強くなることによると考えられる。この強い多重散乱効果により結晶構造因子が IAM からずれ、計算との一致が悪くなっていると思われる。

精密化する手順を考慮した解析結果 多重散乱の効果が非常に強い場合、厚さ変化に対する各反射強度の変化量が非常に大きくなる。例として ZOLZ002 反射の強度を考える。002 反射の強度は、厚さが変化した場合、002 反射の結晶構造因子の値が変化した場合と 002 反射と相互作用の大きな反射の結晶構造因子が変化した場合、スケール因子が変化した場合に大きく変化する。また、HOLZ 反射の強度は、原子位置や温度因子が変化した場合と、スケール因子が変化した場合に大きく変化する。ここまでの解析では、結晶構造因子や原子位置・温度因子といったパラメータと、厚さおよびスケール因子を同時に精密化していた。しかし上で述べたように、多重散乱の効果が非常に強い CBED 図形を解析するためには、これらのパラメータの寄与を分離して解析を行う必要があると考えられる。そこで、結晶構造因子や原子位置・温度因子を精密化する場合は、厚さやスケール因子は

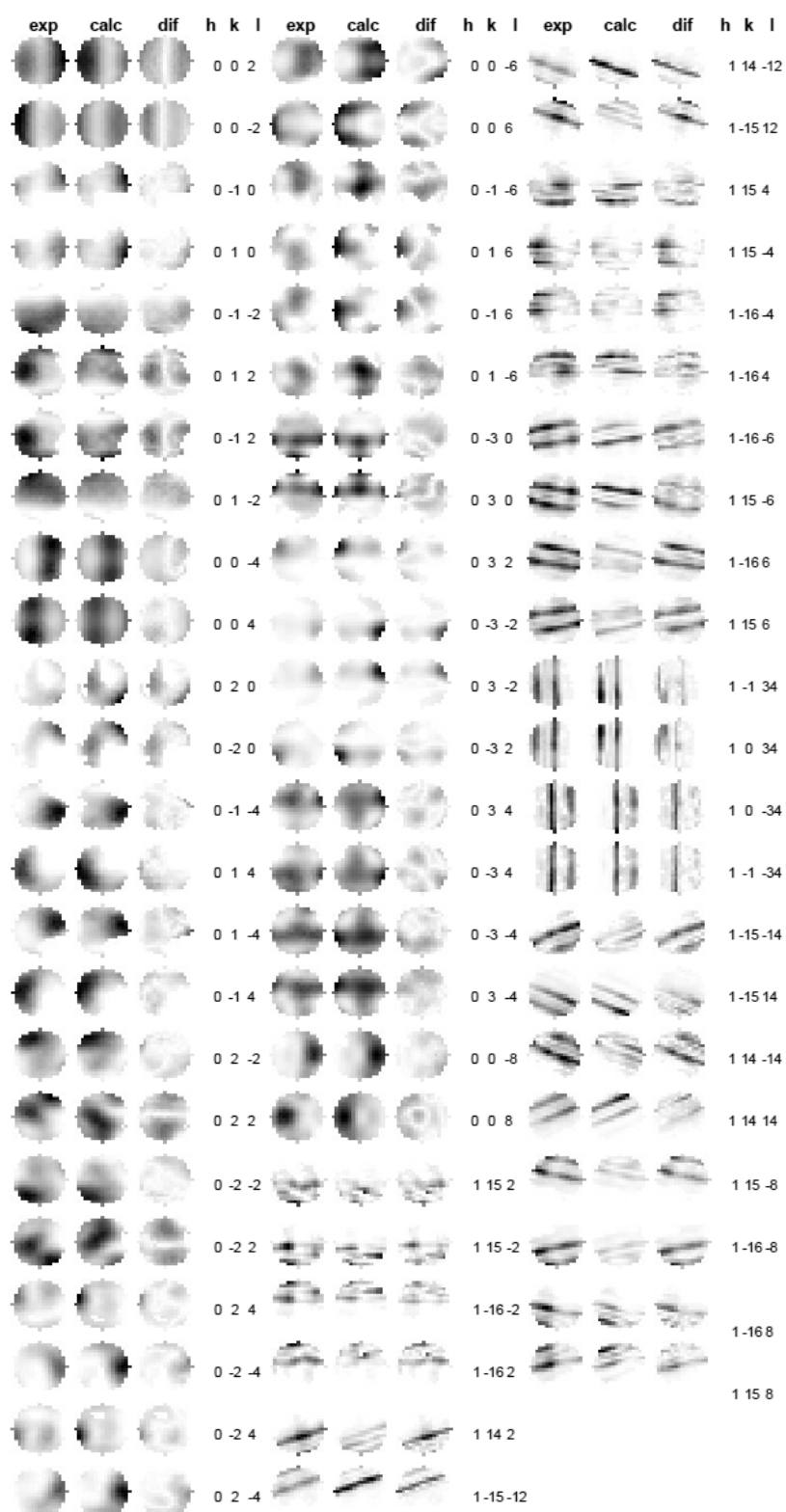


図 5.8: [100]ZOLZ 入射 CBED 図形のフィッティング前. exp, calc, dif はそれぞれ実験, 計算, 実験と計算の残差を示す.

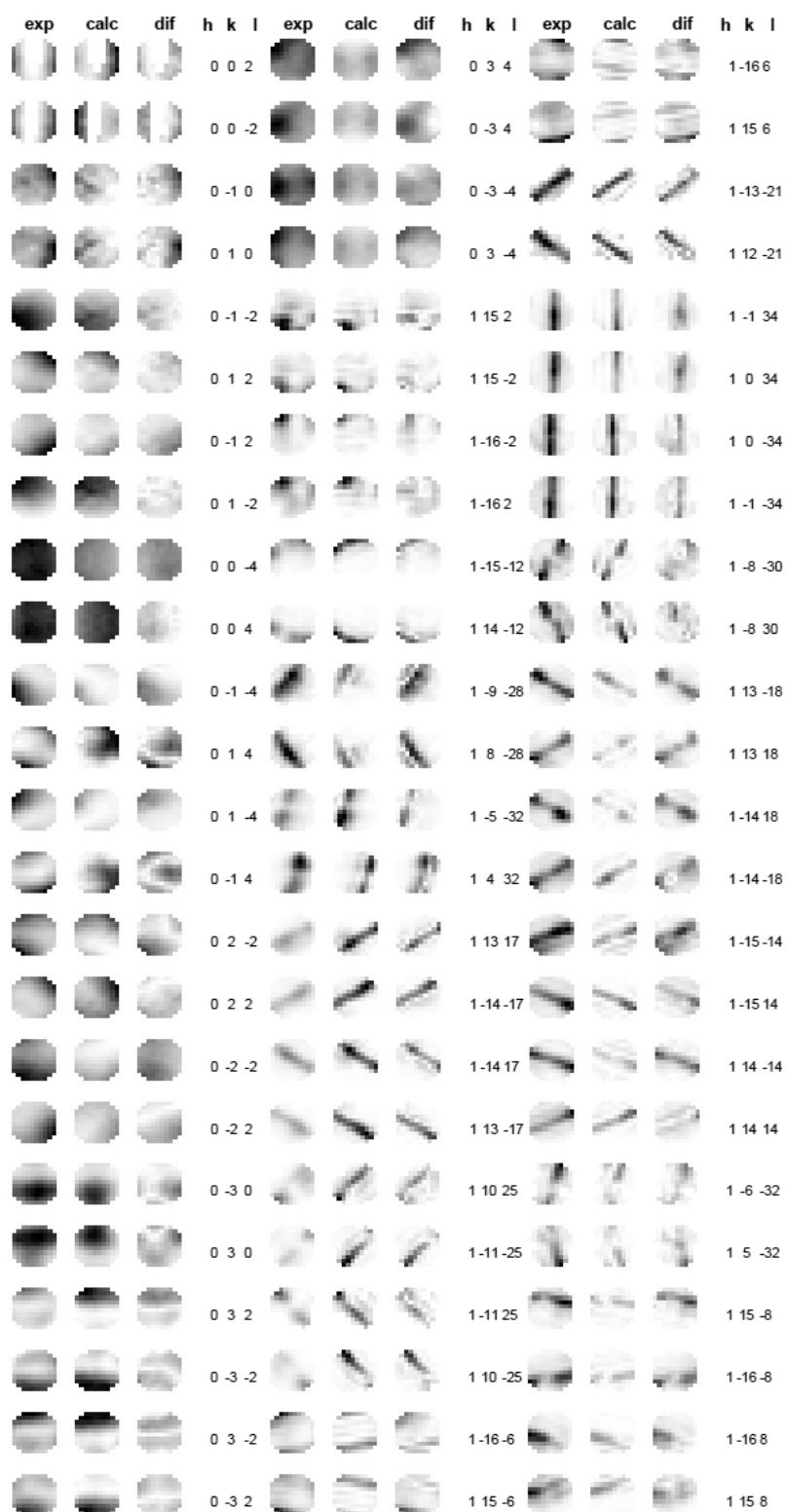


図 5.9: [100]HOLZ 入射 CBED 図形のフィッティング前 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .



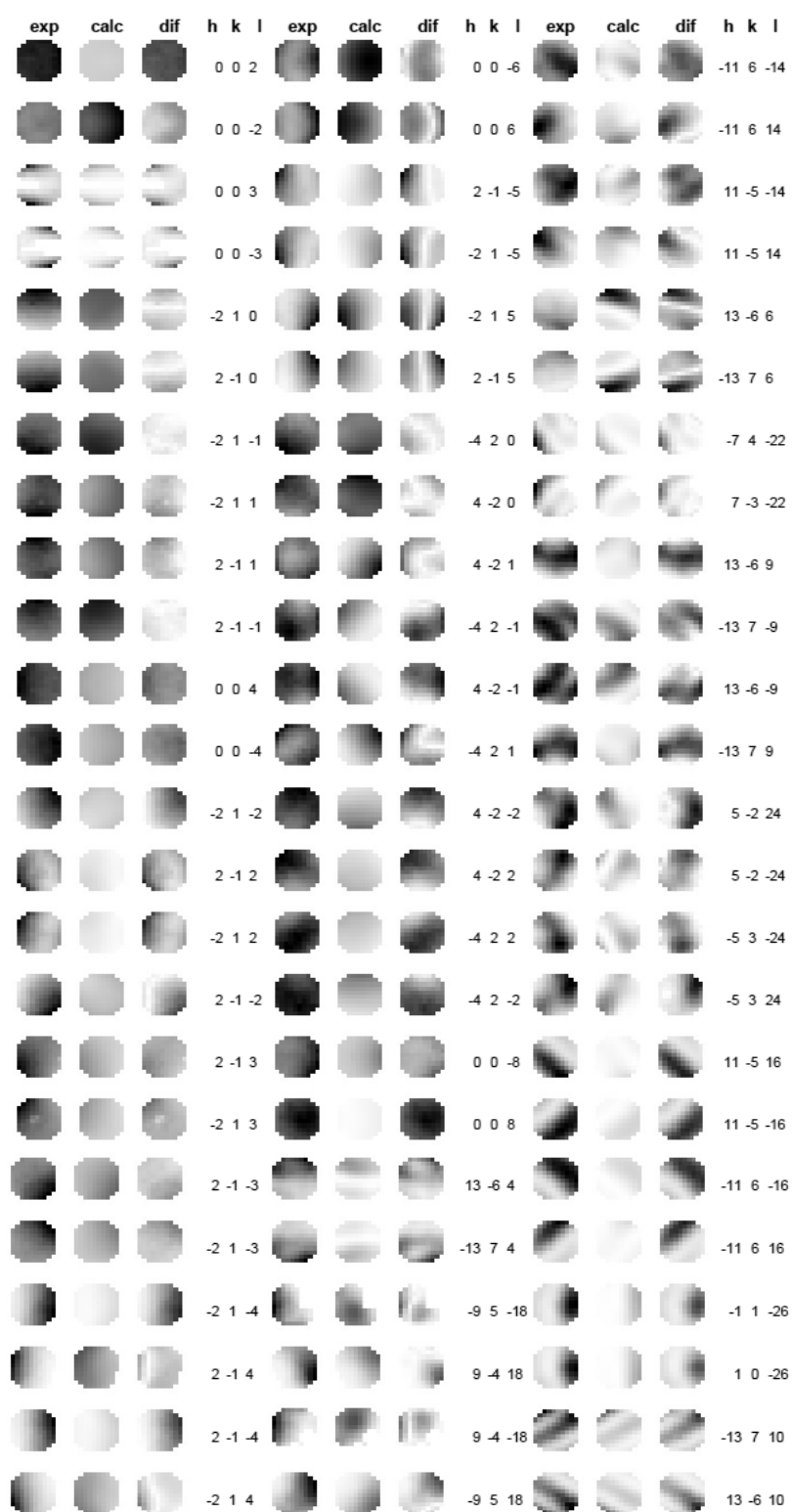


図 5.10: [120]HOLZ 入射 CBED 図形のフィッティング前 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

表 5.3: 解析結果の GOF の値

	GOF		
	TOTAL	ZOLZ	HOLZ
全入射	11.79	9.41	13.96
[100]ZOLZ 入射	6.78	4.11	9.87
[100]HOLZ 入射	16.91	17.10	16.80
[120] 入射	12.32	9.86	14.31

固定し，その後厚さとスケール因子をそれぞれ精密化するというプロセスを，GOF の有意な改善が見られなくなるまで繰り返すこととした．これにより少しずつフィッティングは改善され，最終的には各パラメータと同時に厚さ・スケール因子を精密化し，計算と実験の良好一致が見られた．

図 5.11，図 5.12，図 5.13 は，上で述べた解析手順を用いてそれぞれの入射方位の CBED 図形の単独で解析を行った結果を可視化したものである．

[100] 入射 CBED 図形では，計算と実験の良好一致が見られているが，[120] 入射 CBED 図形では依然として残差が多い．特に ZOLZ 反射の強度や HOLZ 反射の線状の強度の太さおよび本数がずれている．そこで，[100] 入射により精密化した原子位置と温度因子を [120] 入射の解析にフィードバックし，再度解析を行った．その際に，結晶パラメータを精密化するときには厚さおよびスケール因子は固定し，厚さとスケール因子を精密化するときには原子位置・温度因子は固定するというサイクルを，GOF の改善が見られなくなるまで繰り返した．その結果を図 5.14 に示す．残差が大幅に減少していることが分かる．

つづいて各入射方位を単独で解析した結果を初期値として，3 つの CBED 図形を同時に用いた解析を行った．複数の方位の CBED 図形を同時に用いた方が，原子位置・温度因子の解析精度は向上することが期待される．また，本研究の解析では逆格子ベクトルの大きさ  $g < 0.5$  の結晶構造因子を精密化したが，[001] および [120] 入射 CBED 図形により全ての結晶構造因子が含まれている．解析手順は単一入射での解析を同様に，原子位置および温度因子を各原子サイトごとに精密化し，その後結晶全体の精密化を行った．結晶構造因子の精密化も  $g$  が小さい順に 1 つずつ増やして精密化した．原子位置・温度因子の精密化と結晶構造因子の精密化を交互に行い，GOF の改善が見られなくなるまで繰り返した．異方性温度因子を用いた解析も行ったが，今回の解析では有意なフィッティングの改善は見られなかった．図 5.15，図 5.16，図 5.17 は各入射方位の最終フィッティングの結果である．また表 5.3 に最終フィッティングの GOF を示す．

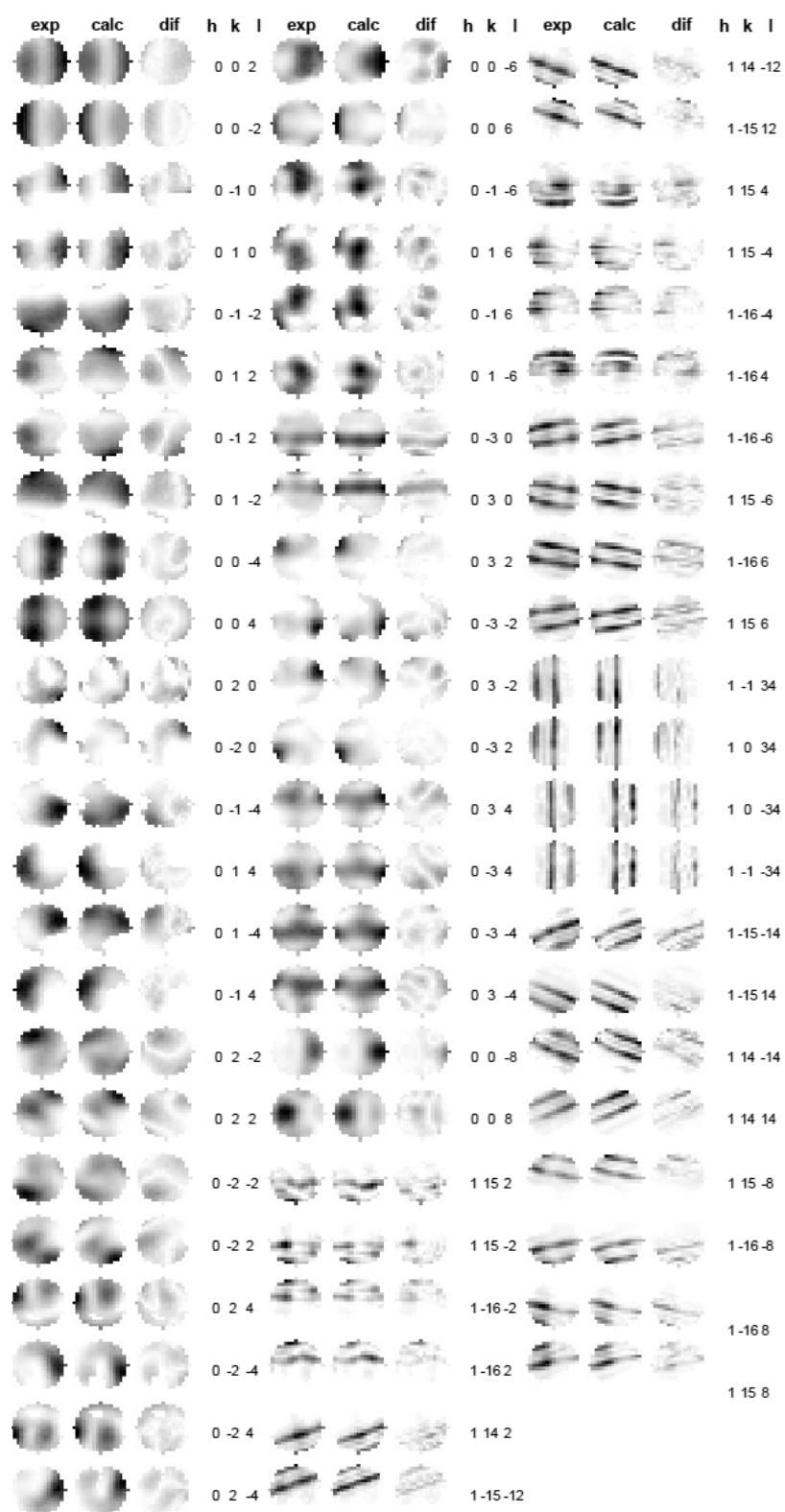


図 5.11: [100]ZOLZ 入射 CBED 図形の単一入射フィッティング後(一部)．exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

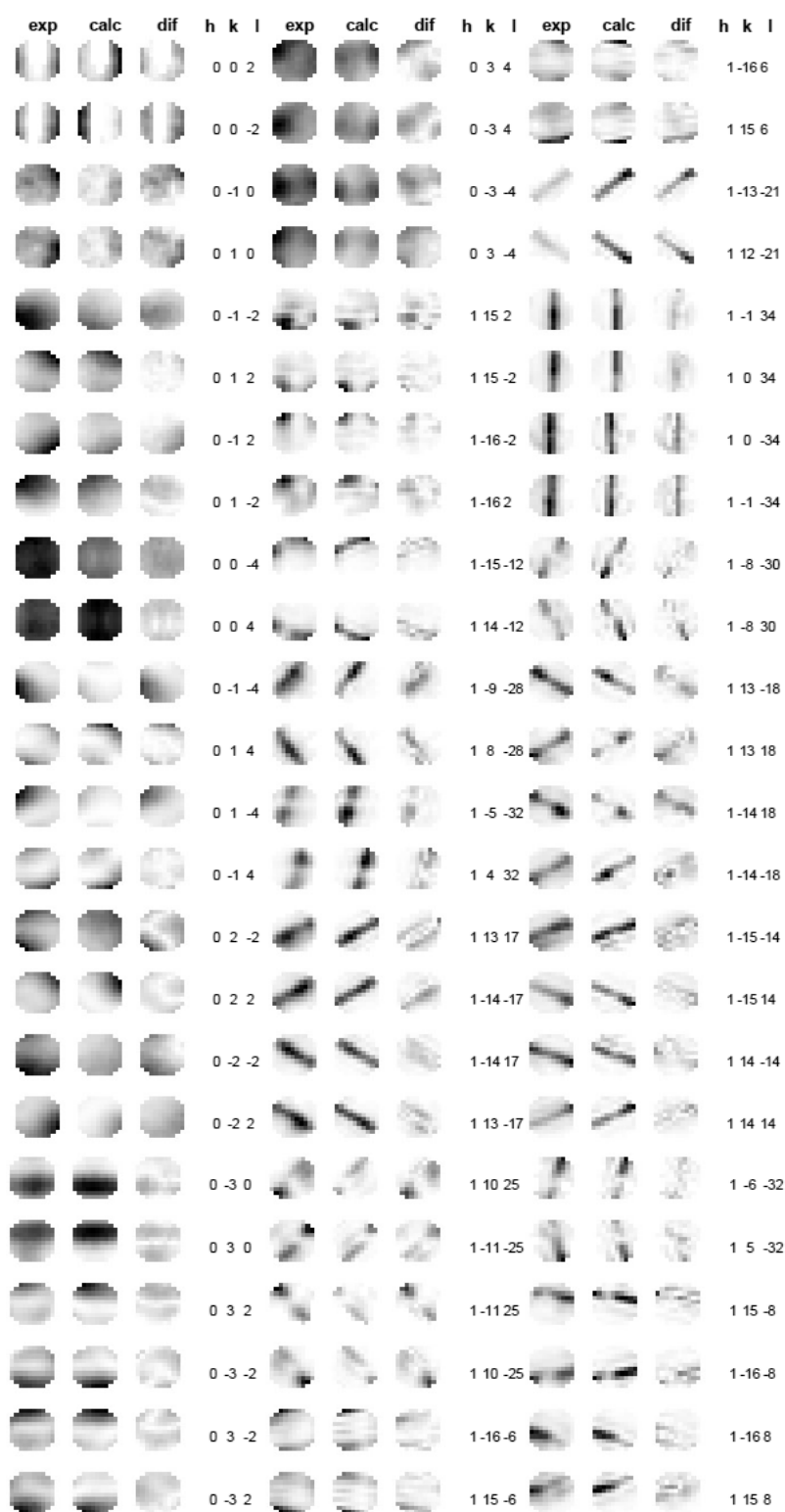


図 5.12: [100]HOLZ 入射 CBED 図形の単一入射フィッティング後 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

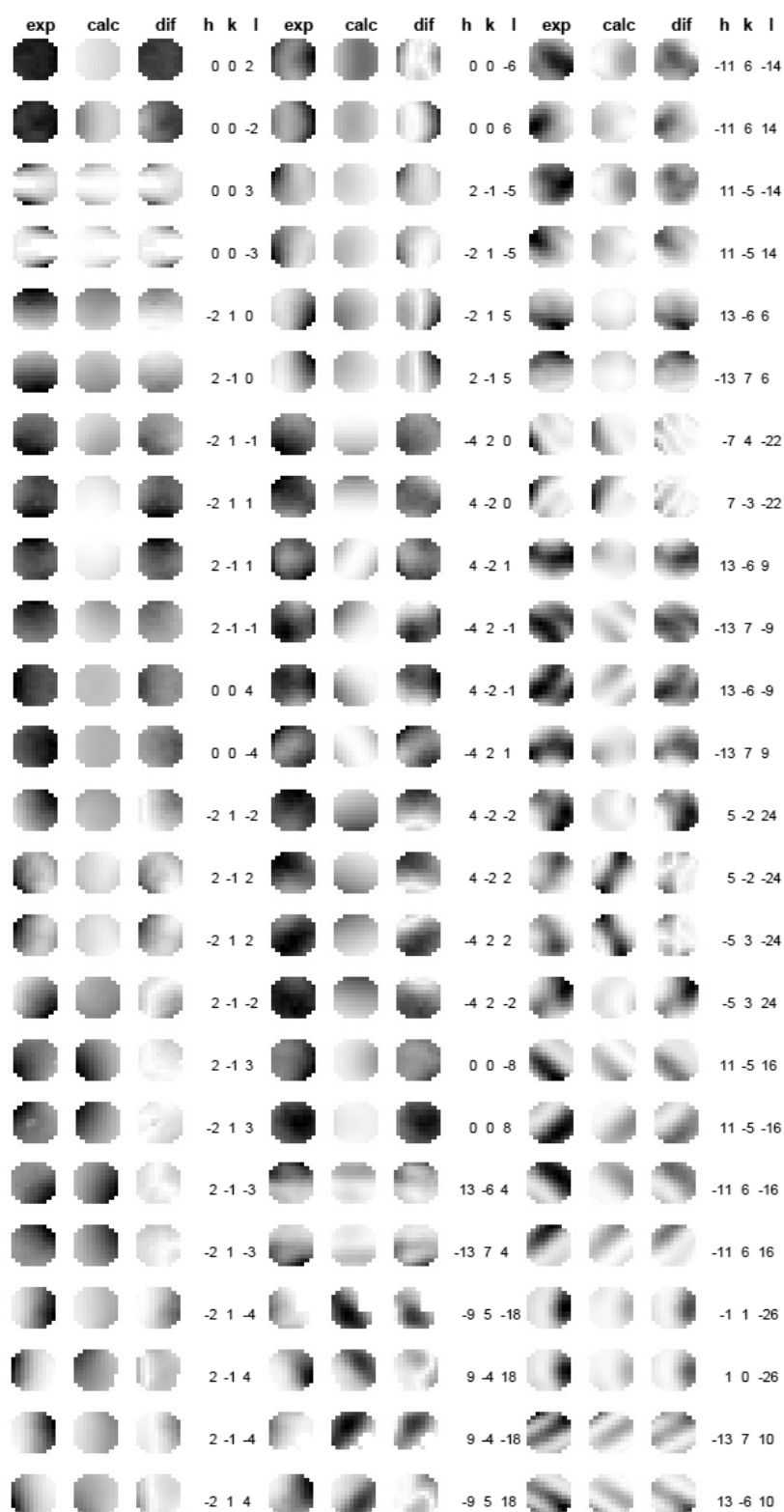


図 5.13: [120]HOLZ 入射 CBED 図形の単一入射フィッティング後 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

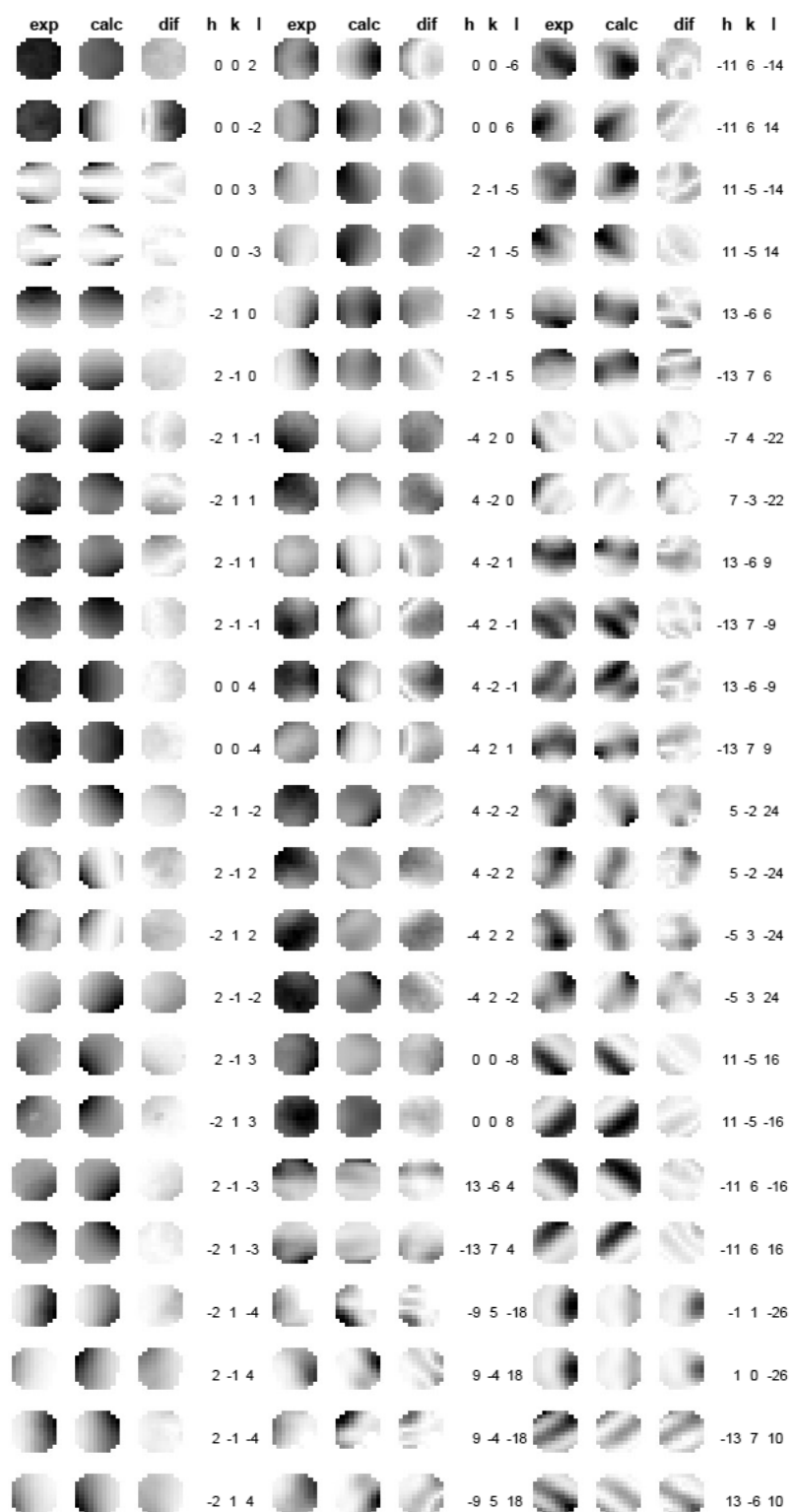


図 5.14: [100] 入射での値をフィードバック . [120]HOLZ 入射 CBED 図形の単一入射フィッティング後 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

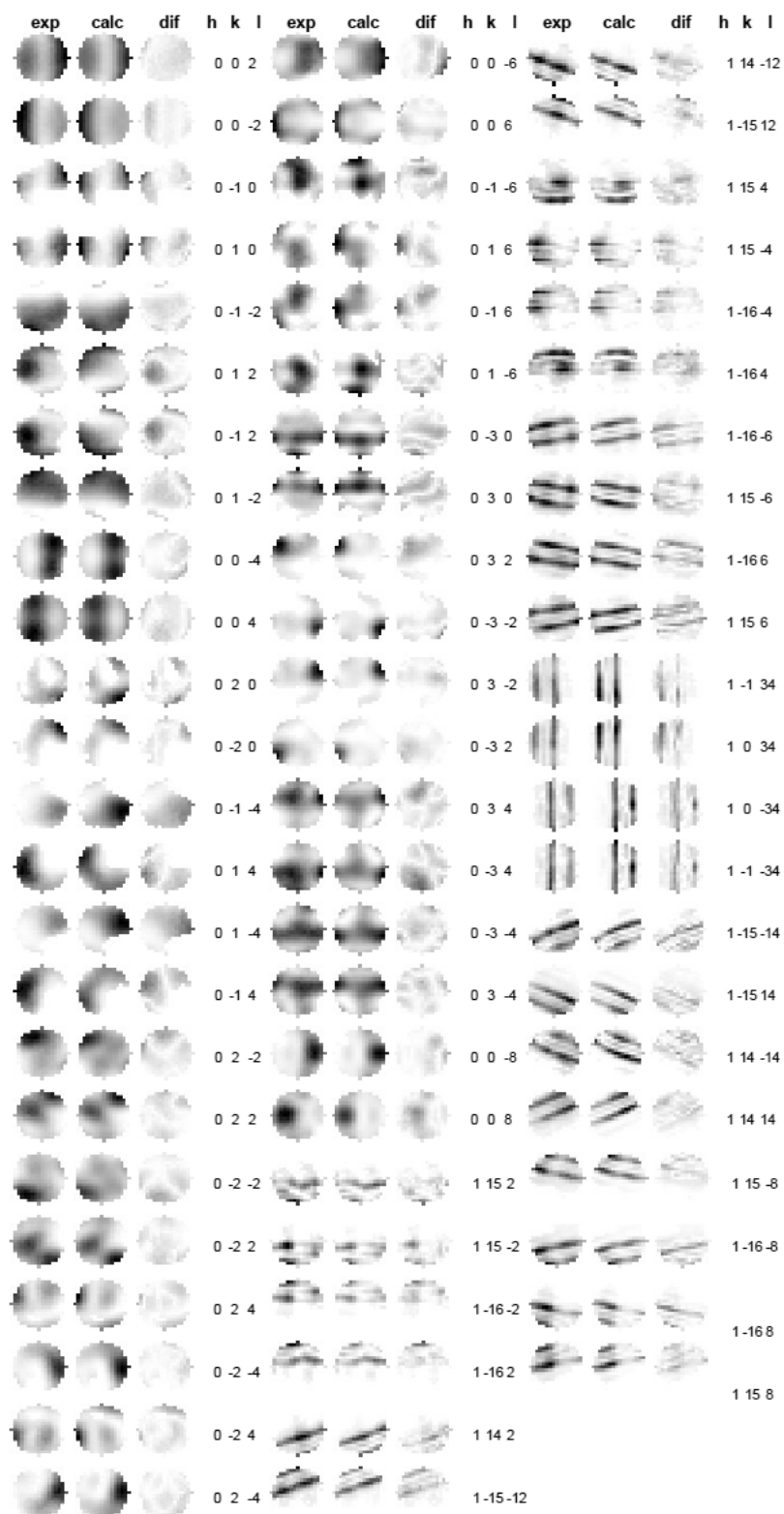


図 5.15: [100]ZOLZ 入射 CBED 図形の最終フィッティング後 . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

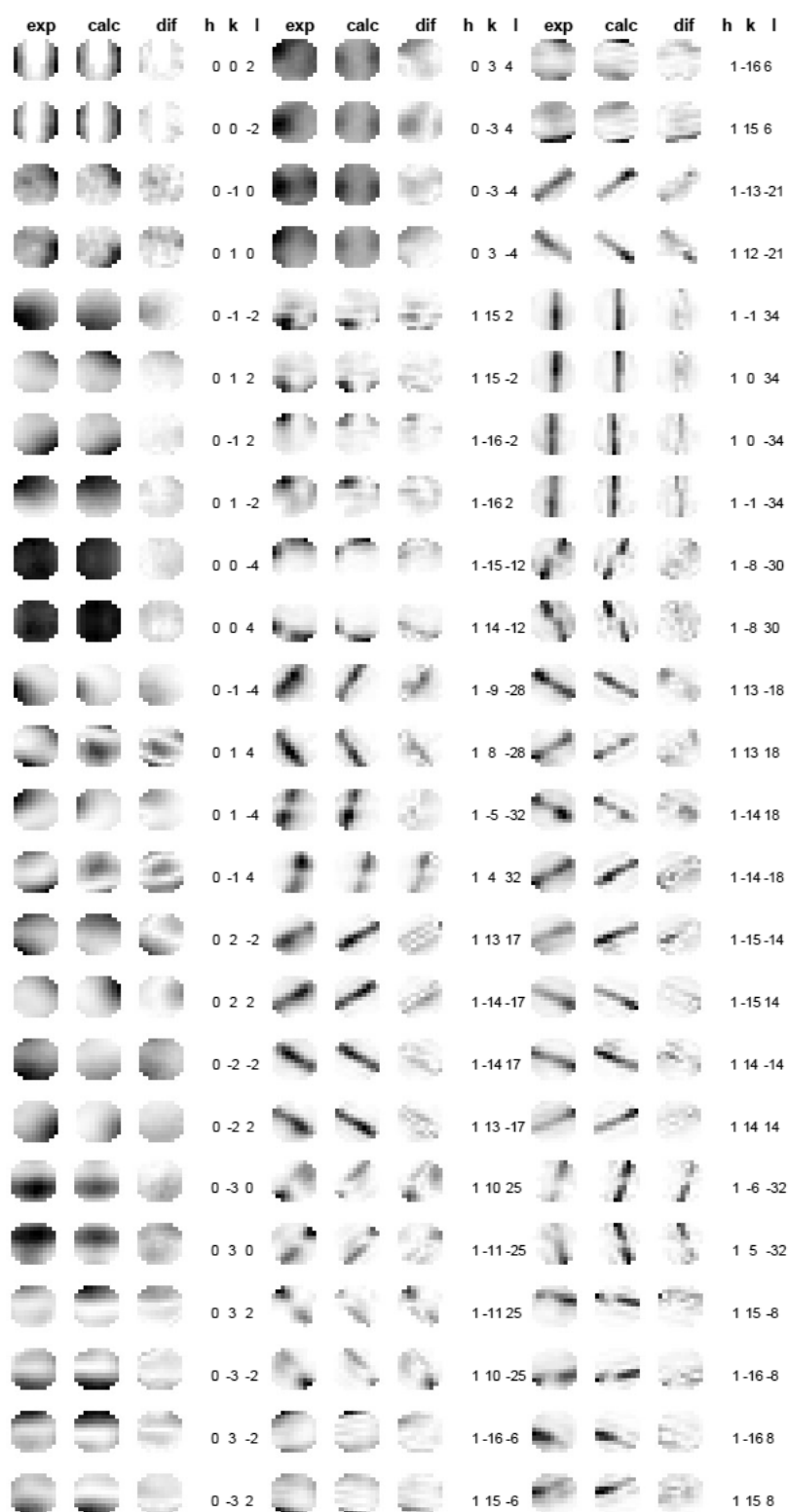


図 5.16: [100]HOLZ 入射 CBED 図形の最終フィッティング後 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .



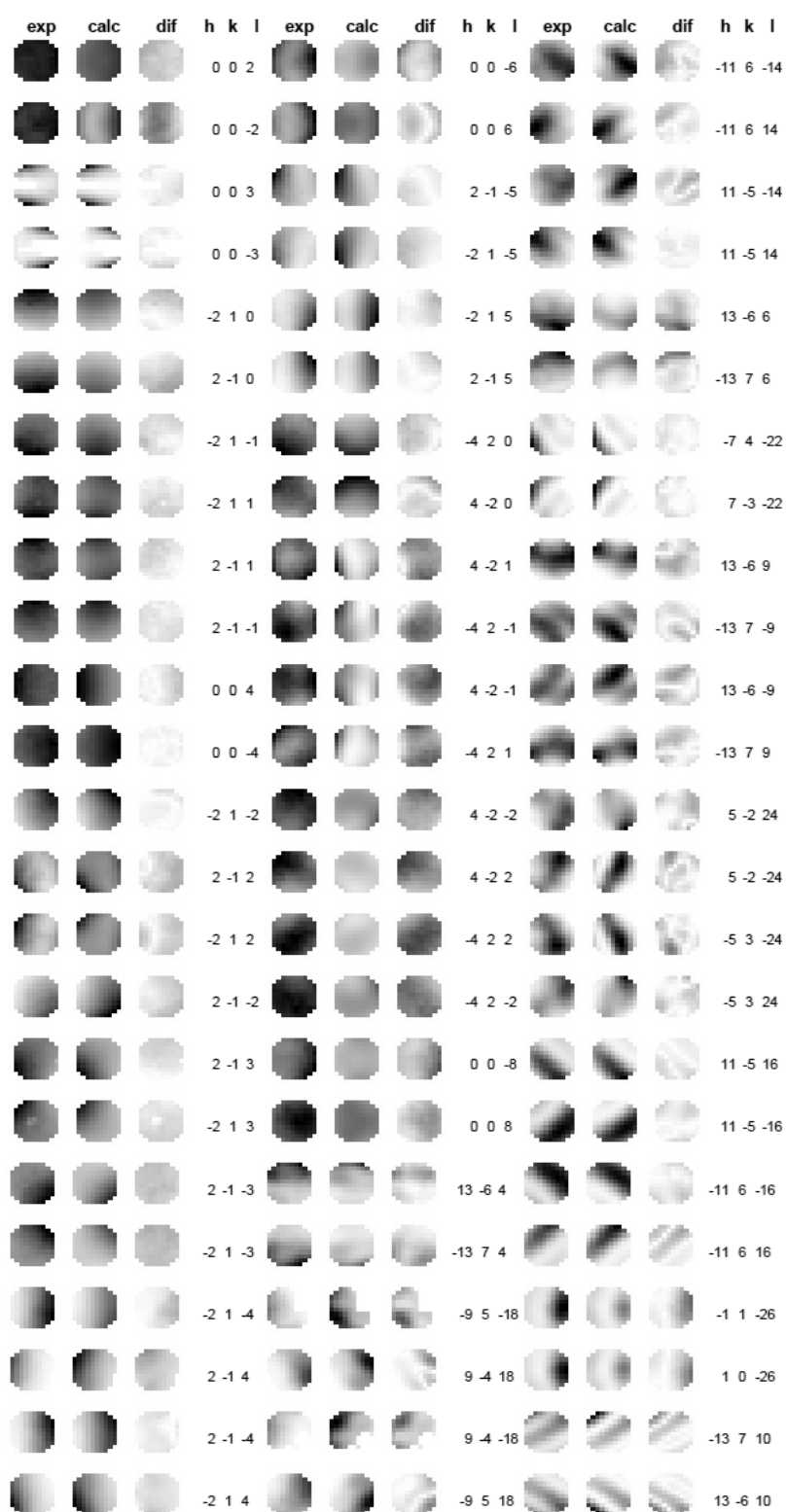


図 5.17: [120]HOLZ 入射 CBED 図形の最終フィッティング後 (一部) . exp , calc , dif はそれぞれ実験 , 計算 , 実験と計算の残差を示す .

表 5.4: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の原子座標 (室温相)

Atom	Wyckoff position	Coordinate
Y1	2a	0, 0, z
Y2	4b	1/3, 2/3, z
Mn	6c	x, 0, (z)
O1	6c	x, 0, z
O2	6c	x, 0, z
O3	2a	0, 0, z
O4	4b	1/3, 2/3, z

#### 5.4.2 結晶構造

六方晶  $\text{YMnO}_3$  の原子座標を表 5.4 に示す．Mn の  $z$  座標は固定した．表 5.5 に精密化した原子位置および等方性温度因子を示す．これらを用いて描いた結晶構造が図 5.18 および 5.19 である．それぞれ (a)CBED 法で決定した構造，(b)Munoz らの構造，(c)Aken らの構造である．

過去の報告との比較を行う．まず  $c$  軸方向から見た結晶構造について考える図 5.18．Mn の原子位置は，Munoz の構造では Mn 同士が近づくように変位しているが，CBED 法により決定した値や Aken の報告ではほぼ  $1/3$  であり， $\text{MnO}_5$  六面体の中心に位置していることがわかる．一方， $c$  軸に垂直な方向からみた結晶構造が図 5.19 に示してある．CBED 法による構造では， $\text{MnO}_5$  の頂点の酸素 (O1 および O2) の変位が Munoz や Aken による構造と比べて大きく， $\text{MnO}_5$  の  $c$  軸に対する傾きが大きくなっていることが分かった．また，面内の酸素 (O3 および O4) の変位が大きく異なっている．Munoz および Aken による構造では，O3 の  $z$  方向の変位が大きく，Y に近づいており，Y1-O3 の結合長が Y2-O4 と比べて短くなっている．CBED 法による構造では，2 種類の Y-酸素間の結合長の大きさは逆転している．Y-酸素間の結合長を表 5.6 にまとめた．

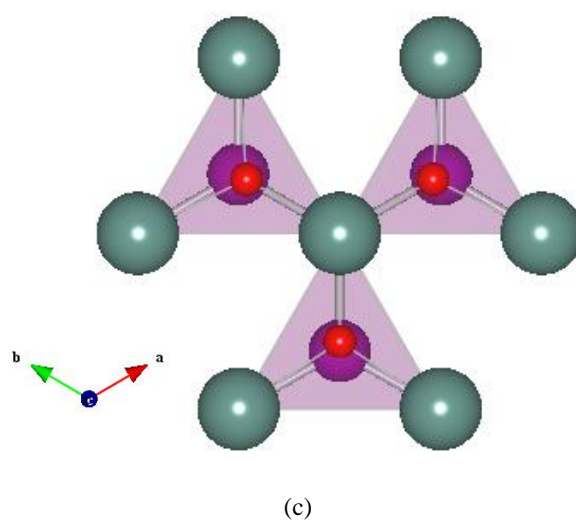
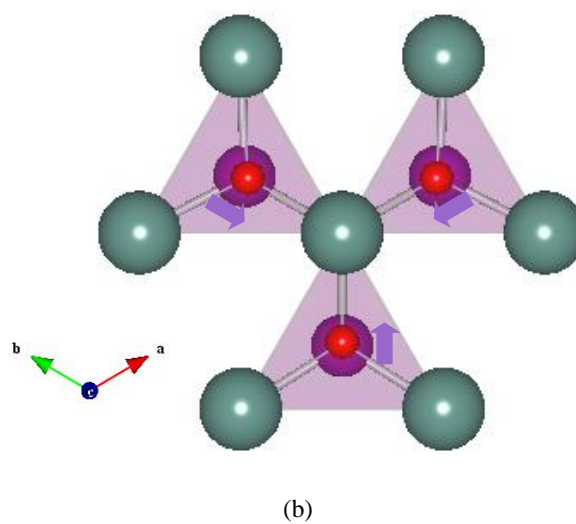
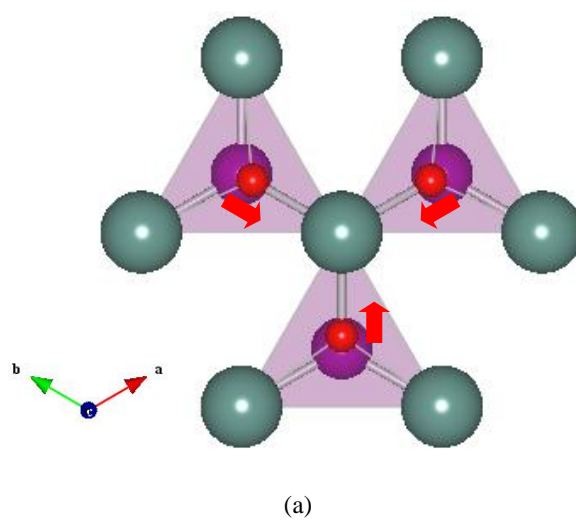
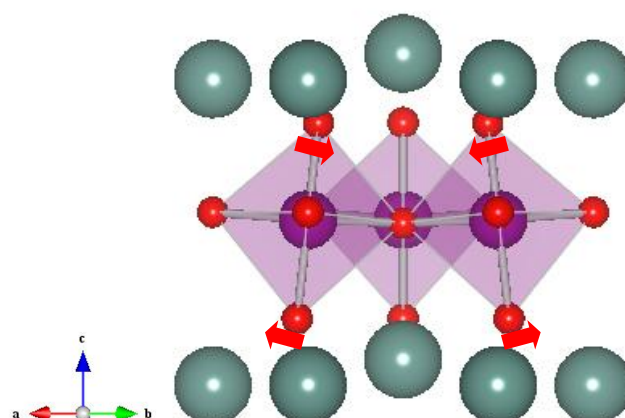
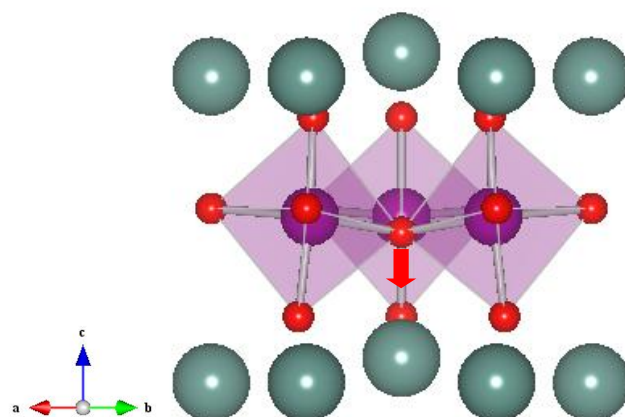


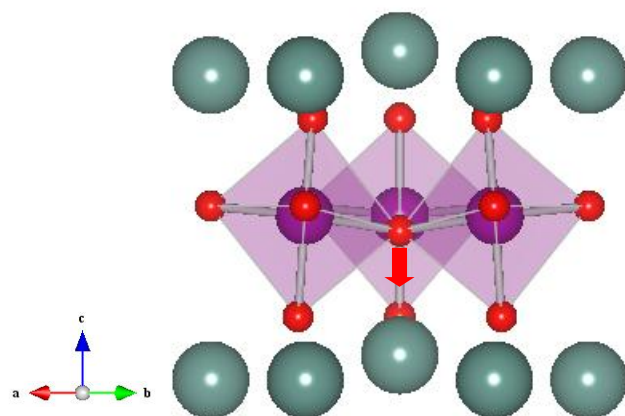
図 5.18: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の  $c$  軸から見た結晶構造 . (a)CBED 法により決定した構造 , (b)Munoz らによる構造 , (c)Aken らによる構造 .



(a)



(b)



(c)

図 5.19: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の  $c$  軸垂直方向から見た結晶構造 . (a)CBED 法により決定した構造 , (b)Munoz らによる構造 , (c)Aken らによる構造 .

表 5.5: 精密化した原子位置および等方性温度因子 [ $\text{\AA}^2$ ] . 比較のため Munoz [73] と Aken [74] による解析結果を示してある .

		CBED	Munoz	Aken
Y1	z	0.2716(1)	0.2689	0.2743
	B	0.410(7)	0.53	0.30
Y2	z	0.2297(1)	0.229	0.2335
	B	0.471(2)	0.53	0.32
Mn	x	0.3338(2)	0.3208	0.3352
	B	0.506(5)	0.2	0.46
O1	x	0.297(1)	0.31	0.3083
	z	0.1589(2)	0.1621	0.1627
	B	0.34(2)	0.43	0.63
O2	x	0.629(1)	0.6389	0.6413
	z	0.3385(1)	0.3367	0.3372
	B	0.40(4)	0.43	0.39
O3	z	0.4951(9)	0.4745	0.4782
	B	0.73(9)	0.87	0.42
O4	z	0.0125(1)	0.0133	0.0186
	B	0.45(3)	0.87	0.71

表 5.6: Y-酸素間の結合長 [ $\text{\AA}$ ] . Munoz や Aken の構造では , Y1-O3 が Y2-O4 に比べて短くなっているのに対し , CBED 法により決定した構造では , それらの大きさが逆転している .

	CBED	Munoz	Aken
Y1-O3	2.547	2.344	2.326
Y2-O4	2.477	2.460	2.451

### 5.4.3 静電ポテンシャル・電子密度分布

表 5.7 に精密化した結晶構造因子を示すこれらの精密化した結晶構造因子と原子位置を用いて 3 次元の電子密度分布と静電ポテンシャル分布を再構築した．電子密度分布を図 5.20 に示す． $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面を描いている．ほぼ球対称な電子密度分布を示している．

表 5.7: 精密化した低次結晶構造因子 [ $\text{\AA}$ ]( $g < 0.5$ )

	<b>g</b>	<b>CBED</b>	<b>Neutral</b>	<b>Ion</b>
$F_{002}(\text{Re})$	0.175	-12.82(7)	-17.35	-7.58
$F_{002}(\text{Im})$		-3.59(4)	-5.49	-7.31
$F_{010}(\text{Re})$	0.188	-0.58(7)	1.56	2.98
$F_{012}(\text{Re})$	0.257	-0.2(1)	1.22	1.70
$F_{012}(\text{Im})$		6.58(3)	7.21	7.85
$F_{2-10}(\text{Re})$	0.325	23.59(8)	23.37	22.22
$F_{2-11}(\text{Re})$	0.337	-1.09(2)	-0.04	-0.03
$F_{2-11}(\text{Im})$		33.46(5)	29.33	-29.10
$F_{004}(\text{Re})$	0.351	52.25(7)	50.46	53.54
$F_{004}(\text{Im})$		6.00(6)	5.79	5.91
$F_{2-12}(\text{Re})$	0.369	-35.99(3)	-29.81	-33.37
$F_{2-12}(\text{Im})$		-1.53(2)	-3.04	-3.04
$F_{020}(\text{Re})$	0.375	0.24(8)	-1.39	-1.64
$F_{014}(\text{Re})$	0.398	0.05(3)	0.87	0.98
$F_{014}(\text{Im})$		-7.8(1)	-5.67	-6.21
$F_{022}(\text{Re})$	0.414	-1.4(1)	-2.21	-2.24
$F_{022}(\text{Im})$		7.74(8)	8.69	8.16
$F_{2-13}(\text{Re})$	0.418	0.1(2)	0.16	0.14
$F_{2-13}(\text{Im})$		5.32(7)	3.93	6.32

より詳細な電子密度分布を調べるために，図 5.21 に (b)(110) 断面と (c)(001) 断面を示す．表示した電子密度の範囲はともにどちらも等高線は  $0.1e/\text{\AA}^3$  間隔である．(110) 断面は Y1-O3 および Y2-O4 を切る断面である．それぞれの最小電子密度の値は  $0.33e/\text{\AA}^3$  および  $0.41e/\text{\AA}^3$  であった．Kim らの報告した，Y1-O3 間の最小電子密度の値  $0.75e/\text{\AA}^3$  [72] とは大きく異なっている．一方，IAM で計算されたの結合間の最小電子密度は，それぞ

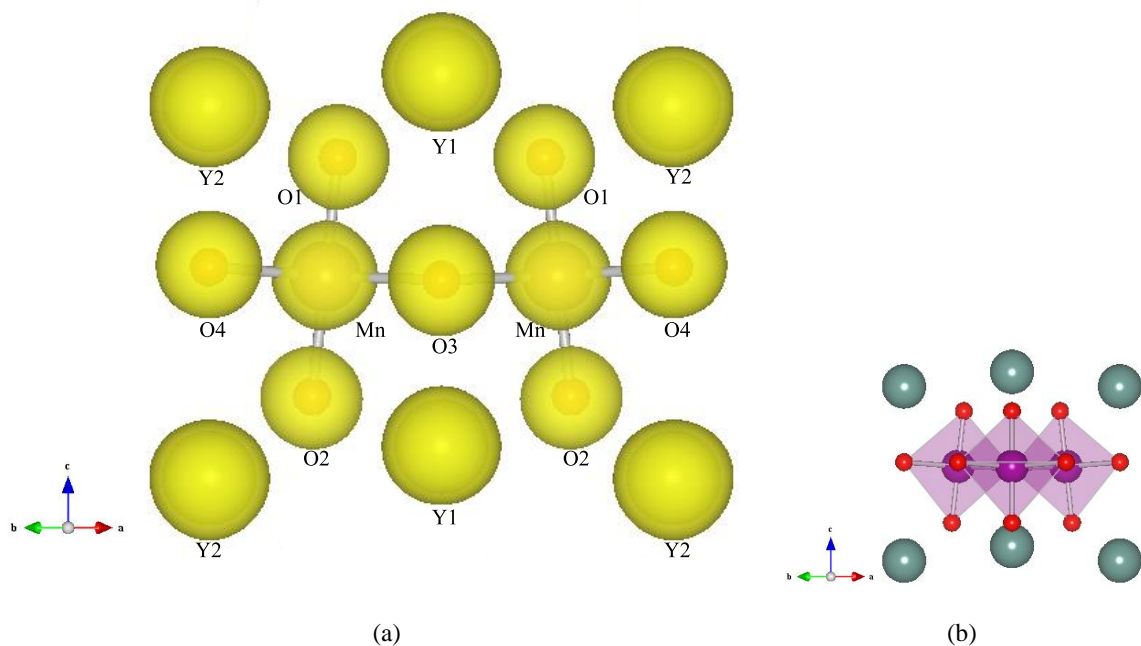


図 5.20: (a) 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の精密化した電子密度分布． $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面を描いている．(b) 対応する結晶の向き．紙面手前の  $\text{MnO}_5$  の電子密度は表示していない．

れ  $0.22e/\text{\AA}^3$  および  $0.25e/\text{\AA}^3$  であった．それぞれの結合間の電子密度は増加しており，Y-酸素間に共有結合性が存在しているのではないかと考えられる．また，(001) 断面は Mn の面内を切る断面である．Mn-O3 結合は Mn 三量体を形成する結合であるが，2 種類の Mn-酸素結合で大きな差異は見られなかった．また，IAM による値はそれぞれ  $0.50e/\text{\AA}^3$  および  $0.49e/\text{\AA}^3$  であり，Mn-酸素間の共有結合電子は少ないことが分かる．

つづいて CBED 法により決定した静電ポテンシャル分布を示す．図 5.22(a) は図 5.20(a) で示した  $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面上に，静電ポテンシャル分布をカラーで表示したものである．(b) は比較として中性原子の IAM から計算された静電ポテンシャル分布である．Y, Mn, 酸素サイトのそれぞれで異方的な静電ポテンシャル分布が見られている．酸素が異方的なポテンシャル分布を有するように見えるが，同様の傾向が IAM による計算でも見られている．これは主に Y 原子の影響により，Y 原子の方向のポテンシャルが増加していると考えられる．一方，Y 原子まわりの静電ポテンシャル分布は IAM では球対称で一様であるのに対し，CBED 法により決定した静電ポテンシャル分布では c 軸方向に異方的になっている．また，他の原子サイトまわりについても IAM と比較して若干の差異が観測された．以下差異の見られた原子サイトについて，IAM と比較しながら詳細を調べていく．

図 5.23 は Y サイトおよび Mn サイトを強調するために，表示するポテンシャルの範囲

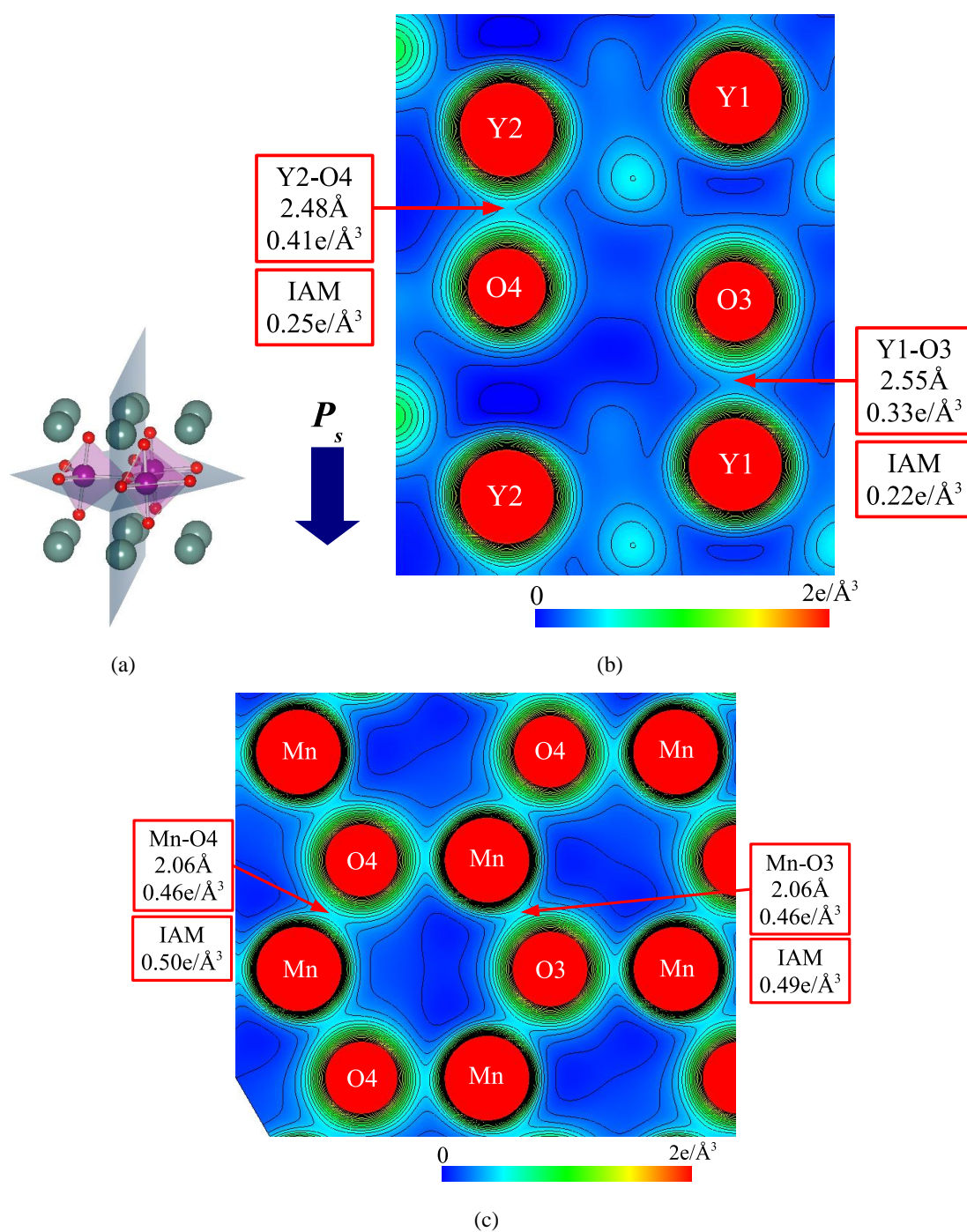
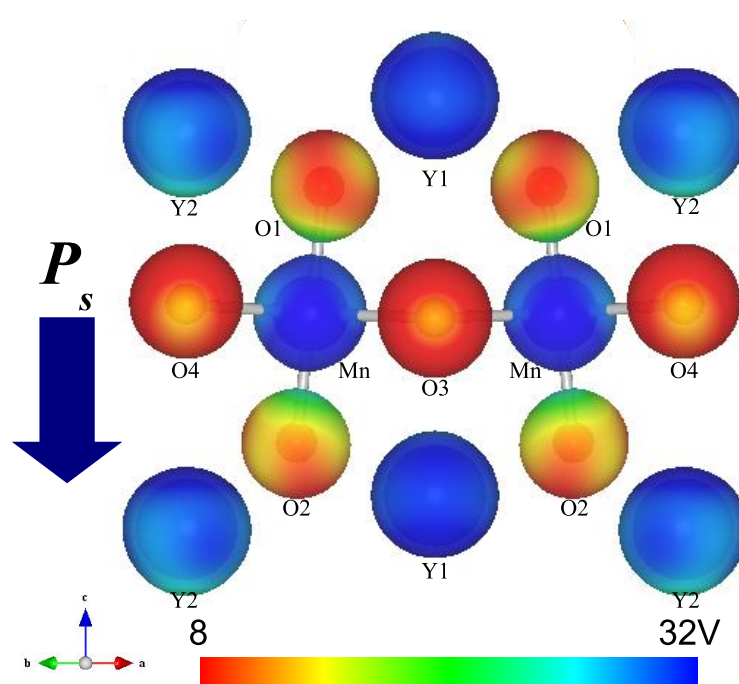
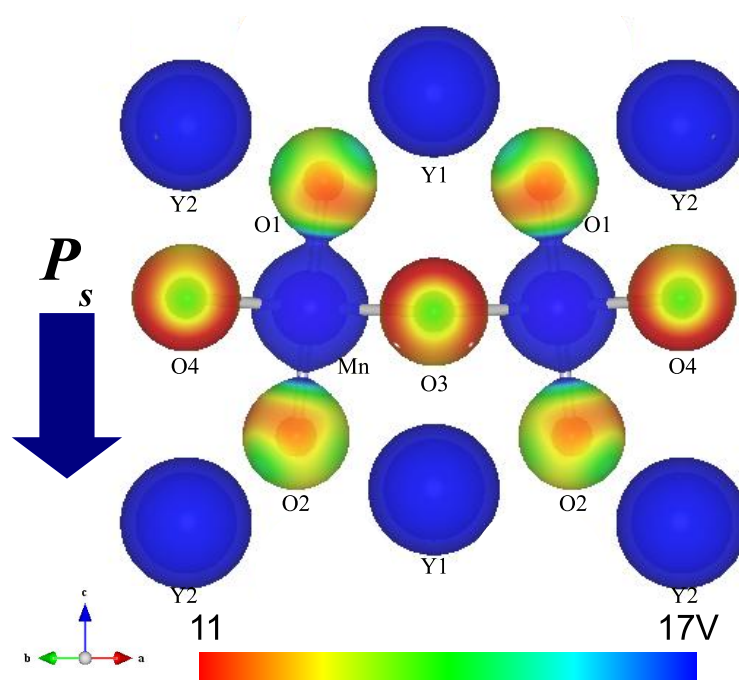


図 5.21: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の精密化した電子密度分布の断面図．(a) 切断面を表す，(b)(110) 断面，(c)(001) 断面．どちらも等高線は  $0.1 \text{ e/\AA}^3$  間隔である．





(a)



(b)

図 5.22: (a)CBED 法により決定した六方晶  $\text{YMnO}_3$  の静電ポテンシャル分布． $0.8e/\text{\AA}^3$  の等電子密度面上に静電ポテンシャル分布をカラーで表示している．(b) 比較として中性原子の IAM から計算された静電ポテンシャル分布．

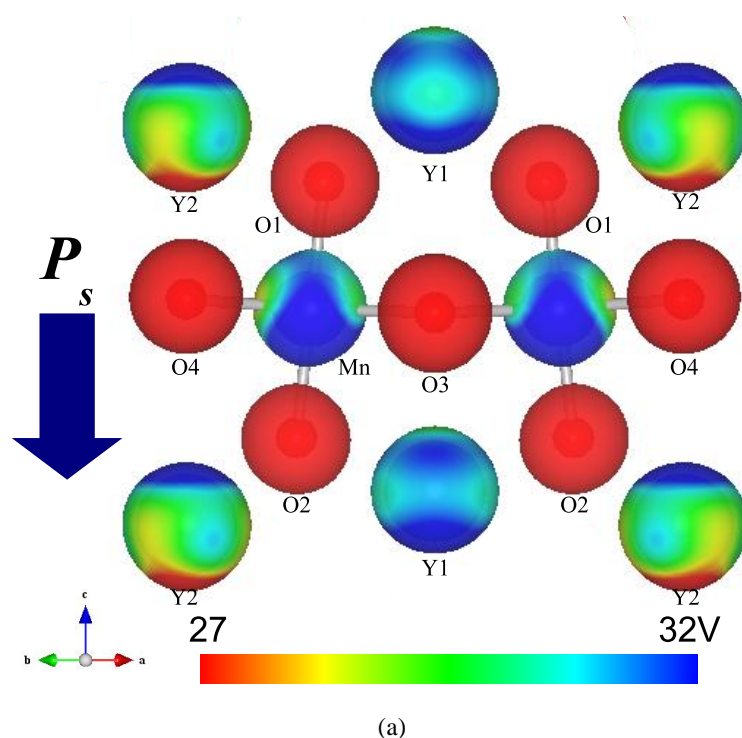


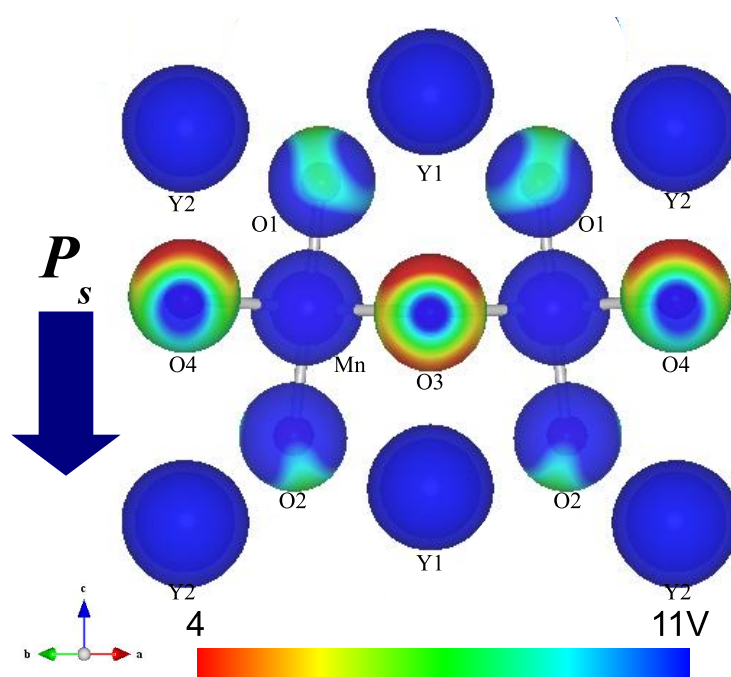
図 5.23: 六方晶  $\text{YMnO}_3$  の精密化した静電ポテンシャル分布． $0.8e/\text{\AA}$  の等電子密度面上に静電ポテンシャル分布をカラーで表示している．表示するポテンシャルを Y まわりの変化が最も見やすい範囲に変更している．Y サイトでは c 軸方向に異方的になっている．特に Y2 のポテンシャルの傾斜が大きい．

を変えている．Y サイトでは c 軸方向で異方的な静電ポテンシャル分布になっていることが分かり，特に Y2 の方がポテンシャルの変化が大きい．この静電ポテンシャルの異方性がマクロな強誘電性に関連していると考えられる．一方，Mn サイトまわりの異方性はほとんど見られず，共有結合への寄与が少ないことに対応すると思われる．

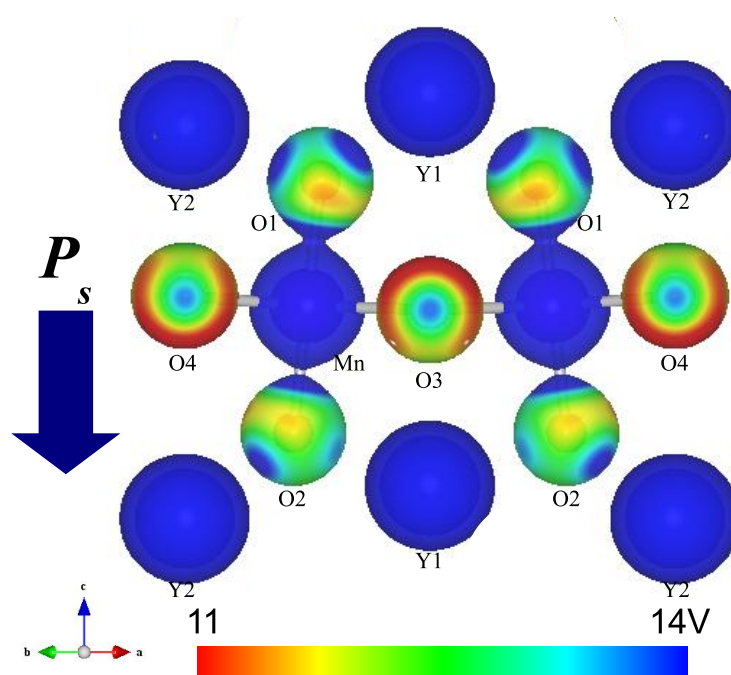
図 5.24 は O3 および O4 の異方性を表示したものである，比較のために (b) は IAM を表示している．O3 サイトでは IAM と傾向に差がないのに対し，O4 サイトでは，ポテンシャルの傾斜の向きが逆になっていることが分かる．これは Y2 サイトと同様に，Y2-O4 間の共有結合性によるものであると考えられる．

## 5.5 考察

本解析の結果の確からしさを検証するために，点電荷を仮定した分極の計算を行った．各原子サイトの基準位置からの変位量を表 5.8 にまとめた．Mn は基準として固定している．イオンを仮定して計算した z 方向の双極子モーメントの大きさをの和をとり，単位胞



(a)



(b)

図 5.24: (a)CBED 法により決定した六方晶  $\text{YMnO}_3$  静電ポテンシャル分布 .  $0.8e/\text{\AA}$  の等電子密度面上に静電ポテンシャル分布をカラーで表示している . 表示するポテンシャルを O3 および O4 まわりの変化が最も見やすい範囲に変更している . (b) 比較のために (b) は IAM を表示 .

あたりの分極を見積もったところ， $-c$  軸方向に  $8.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であった．マクロな分極測定値は  $5.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [75] よりも大きくなっている．一方，同様な計算を Munoz, Aken の結果を用いて行くと，それぞれ  $6.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $6.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり，それらと比較しても本解析による値は大きいことが分かる．この原因について，電子分極の影響などが考えられる．

表 5.8: 基準位置からの各原子サイトの変位量．

	サイト	基準位置	解析値 (frac.)	変位量 [ $\text{\AA}$ ]
Y1	2a	0.25	0.2716	0.247
Y2	4b	0.25	0.2297	-0.231
O1	6c	0.15	0.1589	0.102
O2	6c	0.35	0.3385	-0.131
O3	2a	0.5	0.4951	-0.056
O4	4b	0	0.0125	0.142

強誘電性の発現機構として， $\text{MnO}_5$  六面体の傾きによる Y の変位と，Y-酸素間の共有結合による Y の変位の 2 通りが提案されていた．本解析により，従来の報告よりも  $\text{MnO}_5$  六面体の傾きが大きいことがわかり，これによる Y の変位を考えることは妥当であると思われる．一方で，CBED 法による解析結果は，Y-酸素間の結合電子密度が IAM よりも大きくなっていることを示し，Y-酸素間の共有結合による Y の変位も同時に起こっているものと考えられる．Kim らにより報告されていた Y1-O3 間の高い電子密度は，O3 の原子位置に誤りがあったことにより大きくなっていたのではないかとと思われる．

## 5.6 まとめ

CBED 法による結晶構造および静電ポテンシャル分布解析を，Mn サイトで特異的な軌道状態が予測されている，六方晶  $\text{YMnO}_3$  強誘電相に応用した．強い多重散乱効果により，従来の解析手順では実験と計算の良好一致は見られなかったが，精密化するパラメータを分離することで，良好一致が見られるようになった．本解析は大きな単位胞で複雑な構造を持つ強誘電体の解析に成功したといえる．



## 第 6 章

# 本研究のまとめ

### 6.1 結論

CBED 法を用いた微小領域，単ドメインの結晶構造および静電ポテンシャル分布解析法を電荷や軌道整列を伴った物質群への応用を目指し，スピネル酸化物  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (軌道整列) および A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  (電荷軌道整列) の解析を行った．また，CBED 法の強誘電体への応用として，六方晶  $\text{YMnO}_3$  強誘電相の解析を行った．

スピネル型酸化物  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  では，軌道整列による Fe サイトの非常にわずかな c 軸方向の静電ポテンシャル分布の異方性を見出した．これは電子密度分布が球対称から c 軸方向に伸びていることに対応しており， $3z^2 - r^2$  軌道の軌道秩序状態の観測に成功したといえる．軌道非整列状態である室温相の解析や orbital scattering factor を用いた仮想的な軌道整列状態の解析と比較や，異なる実験データを用いた解析，精密化手順や解析初期値の検討を重ね，本研究における解析結果の妥当性を確認している．

A サイト秩序型  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  では，電荷軌道整列状態を伴う一連の構造相転移系列を明らかにした．まず CBED 法により各温度相 (高温相，室温相，低温相) の空間群を一意に決定した．また 380K-460K で非整合相が存在することを明らかにし，変調ベクトルを決定した．CBED 法により決定した空間群から室温相および低温相で許される電荷軌道整列モデルを決定し，各温度相での結晶構造モデルを提案した．低温相で中心対称性が破れていることと電荷整列が実現していることから，電子強誘電体の可能性を示唆した．提案した結晶構造を用いた CBED 図形のシミュレーションは実験を良く再現しており，今回の考察が妥当であることを示している．

六方晶  $\text{YMnO}_3$  強誘電相の解析では，強い多重散乱効果を考慮し解析手順を検討することで，Y サイトまわりの異方的な静電ポテンシャル分布を明らかにした他，Mn サイトは結合電子が非常に少ないことを明らかにした．強誘電性の発現機構としては， $\text{MnO}_5$  六面体の傾きによる Y の変位と，Y-酸素間の共有結合性による Y の変位の両方が原因である

と考えられる．

CBED 法による結晶構造解析手法は，高い空間分解能を持ち，単ドメインの静電ポテンシャル分布を直接決定できるため，非常に有用な手法である．しかし，結晶性に非常に敏感であることや，単位胞の大きな物質の場合，計算にかかる時間が長くなるなどの問題点があった．本研究では，今まで解析困難であったこれらの問題点を解析手順や精度の高いデータを用いることで改善し，電荷や軌道整列の物質群への CBED 法の応用に初めて成功した．

## 6.2 今後の課題

CBED 法による結晶構造および静電ポテンシャル分布解析は， $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  軌道整列相の解析のように，結晶性が高く，妥当な解析初期値がある場合は，非常に高精度に各パラメータを精密化することができる．一方で，解析初期値がない場合や結晶性が高くない場合は解析は非常に困難となる．また，解析に要する時間が膨大であることも大きな問題点である．今後 CBED 法による解析の汎用性を上げ，広く応用していく上で，以下のような課題が挙げられる．

1. 結晶性が足りず，良好な対称性を持つ CBED 図形が得られない場合，実験データになんらかの補正を加え，解析が可能になるようにすること．
2. Precession electron diffraction と charge flipping を用いた手法など，他の初期モデル探索方法を用いること．これは同時に解析時間の短縮につながる．
3. 多重散乱が強い場合や，IAM が適切でない場合の各パラメータの精密化の順番および手順の改良．また，IAM ではない，仮定を含んだ結晶構造因子を初期値として用いること．
4. 小さなディスクサイズの CBED 図形を用いた場合の精度の向上．収束絞りの改良などが考えられる．

これらにより本手法の汎用性を向上させ，より複雑な興味深い物性を示す物質群に本手法を適用し，応用範囲を拡大していきたいと考えている．

## 付録 A

# 電子線の動力学回折理論 (Bethe 法)

電子線の動力学回折理論解法には，Bethe 法，Howie-Whelan 法，Multislice 法など数種類ある．ここでは，本研究で用いた Bethe 法について簡単に述べる．[51, 76, 77]

### A.1 Bethe の Matrix 法

真空中で波数ベクトル  $\mathbf{K}_0 (K_0 = 1/\lambda_0)$  をもつ高速電子線を平行平板結晶に入射する．この電子の波動関数  $\psi(\mathbf{r})$  は Schrödinger 方程式

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi m e}{h^2} \{E + V(\mathbf{r})\} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

を満たす．ここで， $V(\mathbf{r})$ ， $m$ ， $e$ ， $h$  はそれぞれ結晶ポテンシャル，電子の質量および電荷，プランク定数を表す．結晶ポテンシャルは周期関数であるため， $V(\mathbf{r})$ ， $\psi(\mathbf{r})$  は結晶の逆格子ベクトル  $\mathbf{g}$  でフーリエ展開が可能である．

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

ここで， $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$  は結晶中での電子の波数ベクトルで， $\mathbf{k}_0$  を入射電子の結晶中での波数ベクトルとした場合， $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$  を満たす． $V_{\mathbf{g}}$  は相対論的 Hartree-Fock 計算による原子ポテンシャルから計算される．これらを式 (A.1) に代入し，整理すると

$$\{\mathbf{K}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2\} C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}} = 0 \quad (\text{A.4})$$

を得る．ここで， $U_{\mathbf{g}} = 2meV_{\mathbf{g}}/h^2$ ， $\mathbf{K}^2 = \mathbf{K}_0^2 + U_0$  である．式 (A.4) は Bethe の Matrix 法の基礎方程式であり，固有方程式の形になっている．



入射電子線の真空中の波数ベクトル  $\mathbf{K}_0$  と結晶中での波数ベクトル  $\mathbf{k}_0$  の結晶表面に垂直な成分  $\mathbf{K}_{0,t}, \mathbf{k}_{0,t}$  は、結晶表面の境界で等しいという境界条件から

$$\mathbf{k}_t = \mathbf{K}_{0,t} = \mathbf{K}_t \quad (\text{A.5})$$

である．ここで  $\mathbf{k}$  を結晶表面の法線方向の単位ベクトル  $\mathbf{n}$  を用いて

$$\mathbf{k} = \mathbf{K} + \gamma \mathbf{n} \quad (\text{A.6})$$

より

$$\begin{aligned} \mathbf{K}^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 &= \mathbf{K}^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 - 2\gamma(\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} - \gamma^2 \\ &= 2KS_g - 2\gamma(\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} - \gamma^2 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

したがって式 (A.4) は

$$\{2KS_g - 2\gamma(\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} - \gamma\}C_g + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}C_h = 0 \quad (\text{A.8})$$

ここで  $S_g$  は励起誤差を表し

$$2KS_g = \mathbf{K} - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 \quad (\text{A.9})$$

を満たす．式 (A.8) は、全ての逆格子ベクトル  $\mathbf{g}$  を表すため無限次元行列の固有方程式であるが、実際の計算においては  $n$  波近似として、 $S_g$  が小さく  $U_g$  が大きな  $\mathbf{g}$  ベクトル  $n$  個で打ち切る．その場合、 $n \times n$  行列の固有方程式となる．これを解くことは行列の対角化を行うことであり、計算機により数値的に行うことができる．解として  $j$  が 1 から  $n$  まで計  $n$  個の固有値  $\gamma^{(j)}$  と固有関数  $C_g^{(j)}$  が得られる．

このようにして得た固有値、固有関数を式 (A.3) に代入した

$$\psi^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_g^{(j)} \exp\{2\pi i(\mathbf{K} + \mathbf{g} + \gamma^{(j)}\mathbf{n}) \cdot \mathbf{r}\} \quad (\text{A.10})$$

が  $j$  番目の Bloch 波であり、結晶中で許される電子の固有状態を表す．また、固有値である波数ベクトル  $\mathbf{k}_g^{(j)} = \mathbf{K} + \gamma^{(j)}\mathbf{n} + \mathbf{g}$  を電子の入射方向を変えてプロットすると、 $n$  個の曲面が描かれる．これを分散面 (dispersion surface) という．

結晶中の電子の波動関数は式 (A.10) の重ね合わせとして記述される．

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_j \varepsilon^{(j)} \psi^{(j)}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{g}} \exp\{2\pi i(\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ここで

$$\phi_{\mathbf{g}}(t) = \sum_j \varepsilon_{(\mathbf{j})}^{(\mathbf{j})} C_{\mathbf{g}}^{(\mathbf{j})} \exp(2\pi i \gamma_{(\mathbf{j})} t) \quad (\text{A.12})$$

であり,  $t$  は試料の厚さである. また,  $\varepsilon_{(\mathbf{j})}$  は各固有状態の割合であり, 結晶表面の境界で真空中と結晶中の波動関数が連続につながるという境界条件

$$\sum_j \varepsilon_{(\mathbf{j})}^{(\mathbf{j})} C_{\mathbf{g}}^{(\mathbf{j})} = \delta_{0,\mathbf{g}} \quad (\text{A.13})$$

を満たす. 結晶を透過, 回折した電子は各  $\mathbf{g}$  ごとに回折図形を形成する. このときの各反射の強度は

$$I_{\mathbf{g}} = \phi_{\mathbf{g}}^* \phi_{\mathbf{g}} \quad (\text{A.14})$$

により与えられる.

ここまでの議論はある 1 つの入射方向に対する計算であり, 平行ビームによる電子回折に対応する. つまり制限視野回折法の強度を表している. 一方で収束電子回折法での回折強度は, 少しずつ入射方向を変えてこの計算を繰り返すことで計算される.

## A.2 一般化 Bethe 近似

動力学回折理論による収束電子回折強度の計算は, 大きな次数の行列の対角化計算を電子線の入射方向を変化させて繰り返すため, 非常に大きな計算量になる. そのため Ichikawa ら [78] により反射電子線に対して提案された一般化 Bethe 近似を透過電子回折に対して応用し, 計算時間の短縮を図っている.

### A.2.1 Bethe 近似

動力学回折理論における Bethe 近似とは, 励起誤差の大きな反射 (弱く励起された反射) の効果を補正として計算に取り入れる方法である. 通常の Bethe 近似は式 (A.4) の  $U_{\mathbf{g}}$  を以下のように補正する.

$$U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{eff} = U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} - \sum_{\mathbf{h}' \neq \mathbf{g}, \mathbf{h}} \frac{U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}'} U_{\mathbf{h}'\mathbf{h}}}{2KS_{\mathbf{h}'}} \quad (\text{A.15})$$

ここで第 2 項が補正項を示している. この通常の Bethe 近似の精度は一般にあまりよくないことが多いため, 本研究では一般化 Bethe 近似を用いている.

### A.2.2 一般化 Bethe 近似

一般化 Bethe 近似は高次の補正を取り込むことで近似の精度を上げたものである．

$$U_{g-h}^{eff} = U_{g-h} - \sum_{h' \neq g, h} \frac{U_{g-h'} U_{h'-h}}{2KS_{h'}} - \sum_{h' \neq g, h} \sum_{g' \neq g, h} \frac{U_{g-h'} U_{h'-g'} U_{g'-h} (1 - \delta_{h', g'})}{4K^2 S_{h'} S_{g'}} - \dots \quad (A.16)$$

例として 4 つの反射 (0~3 とする) を計算に取り入れた場合の方程式を書き下す．反射が  $n$  個の一般的な場合は容易に拡張できる．

$$\begin{bmatrix} K^2 - k_0^2 & U_{0-1} & U_{0-2} & U_{0-3} \\ U_{1-0} & K^2 - k_1^2 & U_{1-2} & U_{1-3} \\ U_{2-0} & U_{2-1} & K^2 - k_2^2 & U_{2-3} \\ U_{3-0} & U_{3-1} & U_{3-2} & K^2 - k_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (A.17)$$

4 つの反射をすべて Bethe の Matrix 法により計算する場合は，上記の  $4 \times 4$  の行列の対角化を行うことになる．そのためより多くの反射を計算に取り入れた場合，計算時間が膨大となってしまう．そこで一般化 Bethe 近似を用いて計算時間の短縮を図る．

4 つの反射を励起誤差の小さな (強く励起された) 反射と，励起誤差の大きな (弱く励起された) 反射の 2 つに分類する．それぞれ 0, 1 が励起誤差の小さな反射，2, 3 が励起誤差の大きな反射とする．それぞれの反射に対する行列は以下のように分けることができる．

$$\begin{bmatrix} K^2 - k_0^2 & U_{0-1} \\ U_{1-0} & K^2 - k_1^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} U_{0-2} & U_{0-3} \\ U_{1-2} & U_{1-3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} \quad (A.18)$$

$$\begin{bmatrix} K^2 - k_2^2 & U_{2-3} \\ U_{3-2} & K^2 - k_3^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} U_{2-0} & U_{2-1} \\ U_{3-0} & U_{3-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} \quad (A.19)$$

式 A.19 より

$$\begin{bmatrix} C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} K^2 - k_2^2 & U_{2-3} \\ U_{3-2} & K^2 - k_3^2 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} U_{2-0} & U_{2-1} \\ U_{3-0} & U_{3-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} \quad (A.20)$$

式 A.20 を式 A.18 に代入すると

$$\begin{bmatrix} K^2 - k_0^2 & U_{0-1} \\ U_{1-0} & K^2 - k_1^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} U_{0-2} & U_{0-3} \\ U_{1-2} & U_{1-3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K^2 - k_2^2 & U_{2-3} \\ U_{3-2} & K^2 - k_3^2 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} U_{2-0} & U_{2-1} \\ U_{3-0} & U_{3-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \end{bmatrix} \quad (A.21)$$

この式の右辺は励起誤差の大きな反射による補正項と考えることができる．したがって  $2 \times 2$  の行列の対角化を行えばよく，行列の次数は励起誤差の大きな反射の数の分減少する．つまり励起誤差の小さな反射は Bethe の Matrix 法により厳密に取扱い，励起誤差の

大きな反射は一般化 Bethe 近似を用いることで計算時間を増加させずに計算に取り入れることができる。



## 付録 B

# 非弾性散乱による吸収

### B.1 吸収ポテンシャル

弾性散乱による回折強度の計算において，非弾性散乱による吸収の効果を考慮する必要がある．非弾性散乱は結晶の厚さに伴って増加し，弾性散乱強度は減少する．吸収の効果は，結晶ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  に吸収ポテンシャル  $iV'(\mathbf{r})$  を導入し， $V(\mathbf{r}) + iV'(\mathbf{r})$  と記述される [79]．ここで， $iV'(\mathbf{r})$  も  $V(\mathbf{r})$  と同様に逆格子ベクトルでフーリエ展開が可能である．

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V'_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

### B.2 吸収効果の分類

吸収の効果は次の 2 つに分類できる．

#### 1. 平均吸収

全ての Bloch 状態に対して同じ大きさの吸収を与える．吸収を受ける位置が一様に広がっていることを意味する． $iV'_0$  の大きさがこの効果を記述する．

#### 2. 異常吸収

各 Bloch 状態ごとに異なる大きさの吸収を与える．吸収体がある位置に局在していることを意味する． $iV'_{\mathbf{g}}$  の大きさがこの効果を記述する．

本研究で用いたエネルギーフィルター電子顕微鏡 JEM-2010FEF は，損失エネルギーの小さいフォノンによる非弾性散乱 (熱散漫散乱) は除去できない．この熱散漫散乱が寄与するのは異常吸収であると考えられる．また，回折強度の計算では各反射間の相対的な強度が重要であり，全ての反射に対して一様な減衰を起こす平均吸収は問題とならない．したがって，熱散漫散乱による異常吸収の効果を計算に取り込む必要がある．

### B.3 熱散漫散乱による吸収効果

熱散漫散乱による吸収の効果の取り扱いには, Hall & Hirsch [80] による格子振動の Einstein モデルを用いたものがある. 概略は以下の通りである.

簡単のため 2 波近似を考え, 結晶中に 2 つの Bloch 状態のみが存在するとする. その場合, 一方は原子コラム上に局在し, 他方は原子間コラム上に局在する. 熱振動による平衡位置からのずれ  $\mathbf{u}$  を導入し, その時間平均をとる. ここで熱振動は Einstein モデルを用いて記述され, 個々の原子の振動は独立であるとする. 全体の回折強度はブラッグ反射と熱散漫散乱による強度からなる. このうち熱散漫散乱による強度を散乱角に渡って積分すると, 熱散漫散乱の吸収係数が得られる. つまり熱散漫散乱による吸収ポテンシャルのフーリエ係数が得られる. すなわち

$$V'(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0c} \frac{2h}{\beta m_0} \frac{4\pi}{\Omega} \sum_j \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j) \int d^2 s' f_j(s') f_j(|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|) \times [\exp(-B_j s^2) - \exp(-B_j s'^2) \exp\{-B_j(\mathbf{s} - \mathbf{s}')^2\}] \quad (\text{B.2})$$

ここで,  $m_0$  は電子の静止質量,  $\beta = v/c$ ,  $j$  は各原子のラベル,  $f_j$  は原子  $j$  の弾性散乱の原子散乱因子,  $B_j$  は原子  $j$  の温度因子,  $\Omega$  は単位胞の体積,  $\mathbf{s} = \mathbf{g}/2$  である. 式 (B.2) を計算するためには, 弾性散乱の  $f_j$  と  $B_j$  が必要である. また, 各原子ごとの寄与に分けることも可能である.

$$f'_j(s, B_j) = \frac{\hbar^2}{2m_0c} \int d^2 s' f_j(s') f_j(|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|) [1 - \exp\{-2B_j(s'^2 - \mathbf{s} \cdot \mathbf{s}')\}] \quad (\text{B.3})$$

つまり, 原子散乱因子  $f(s)$  を  $f(s) + i f'(s, B)$  に置き換えることで熱散漫散乱による吸収の効果を取り入れることができる.

Ichimiya [81, 82] は式 (B.3) を

$$f'(s, B) = f'(0, B) \exp(-2Bs^2) \quad (\text{B.4})$$

の形で表せることを示した. Bird & King [83] は多数の原子について  $s, B$  を変えて数値計算し, ATOM というサブルーチンを提供している. 本研究の計算ではこの Bird & King の吸収の原子散乱因子を用いている.

## 付録 C

# 非線形最小二乗法

精密化したいパラメータの依存性が非線形の場合，パラメータの線形近似の繰り返しによって解も求める必要がある．パラメータの試行値を与えれば，試行解を改良する過程が作られる．この過程を評価関数  $\chi^2$  が実質的に減少しなくなるまで繰り返す．ここでは線形最小二乗法と本研究で用いた非線形最小二乗法について説明する．

### C.1 線形最小二乗法

$N$  個のデータ点  $(x_i, y_i)$  および  $y_i$  の測定誤差  $\sigma_i$  に関して，当てはめるモデルを  $f(x; \mathbf{p})$  とする．評価関数  $\chi^2$  を

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - f(x; \mathbf{p})}{\sigma_i} \right)^2 \quad (\text{C.1})$$

と定義する．この  $\chi^2$  を最小にする  $M$  個のパラメータ

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_M \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

を決定するには，正規方程式

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, M) \quad (\text{C.3})$$

を解けばよい．ここで， $N \geq M$  である．

線形モデルでは， $f(x_i)$  はパラメータ  $\mathbf{p}$  の 1 次結合

$$f(x; \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^M A_{ij} p_{ij} \quad (\text{C.4})$$



で表される．このとき  $A_{ij}$  を行列要素とする行列  $\mathbf{A}$  は  $N \times M$  行列で表され

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial p_1} & \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial p_2} & \cdots & \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial p_M} \\ \frac{1}{\sigma_2} \frac{\partial f(x_2)}{\partial p_1} & \frac{1}{\sigma_2} \frac{\partial f(x_2)}{\partial p_2} & \cdots & \frac{1}{\sigma_2} \frac{\partial f(x_2)}{\partial p_M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial p_1} & \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial p_2} & \cdots & \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial p_M} \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

となる．これを用いて式 (C.3) を変形すると

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{i=1}^N \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial f(x_i)}{\partial p_j} \\ &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i}{\sigma_i} - \sum_{k=1}^M A_{ik} p_k \right) A_{ij} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

となる．ここで  $N$  個の要素からなるベクトル  $\mathbf{q}$  を

$$q_i = \frac{y_i}{\sigma_i} \quad (\text{C.7})$$

と定義すると式 (C.6) は

$$\sum_{k=1}^M \left( \sum_{i=1}^N A_{ik} A_{ij} \right) p_k = \sum_{i=1}^N A_{ij} q_j \quad (\text{C.8})$$

となる．ここで新たに次式の行列  $\mathbf{B}$  とベクトル  $\mathbf{q}'$  を定義する．

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}^\tau \cdot \mathbf{A} \quad (\text{C.9})$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{A}^\tau \cdot \mathbf{q} \quad (\text{C.10})$$

$\mathbf{B}$  は  $M \times M$  行列であり， $\mathbf{q}'$  は  $N$  個の要素からなっている．これを用いると式 (C.8) は

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{q}' \quad (\text{C.11})$$

すなわち

$$(\mathbf{A}^\tau \cdot \mathbf{A}) \cdot \mathbf{p} = \mathbf{A}^\tau \cdot \mathbf{q} \quad (\text{C.12})$$

という行列方程式で書ける．これが正規方程式の行列表現である．したがって，パラメータ  $\mathbf{p}$  は

$$\mathbf{p} = \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{q}' \quad (\text{C.13})$$

で求まる．

## C.2 誤差の伝播

線形最小二乗法により推定したパラメータ  $\mathbf{p}$  の分散は

$$\begin{aligned}\sigma^2(p_j) &= \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left( \frac{\partial p_j}{\partial y_i} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial p_j}{\partial q_i} \right)^2\end{aligned}\tag{C.14}$$

で与えられる．ここで， $\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1}$  とおくと

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_j}{\partial q_i} &= \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \sum_{k=1}^M C_{jk} q'_k \right) \\ &= \sum_{k=1}^M C_{jk} A_{ik}\end{aligned}\tag{C.15}$$

だから，式 (C.14) は

$$\begin{aligned}\sigma^2(p_j) &= \sum_{i=1}^N \left( \sum_{k=1}^M C_{jk} A_{ik} \right) \left( \sum_{l=1}^M C_{jl} A_{il} \right) \\ &= \sum_{i=1}^M C_{jk} \left\{ \sum_{l=1}^M C_{jl} \left( \sum_{i=1}^N A_{ik} A_{il} \right) \right\} \\ &= \sum_{k=1}^M C_{jk} \left( \sum_{l=1}^M C_{jl} B_{lk} \right) \\ &= \sum_{k=1}^M C_{jk} \delta_{jk} \\ &= C_{jj}\end{aligned}\tag{C.16}$$

となる．ここで， $\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1}$  より

$$\sum_{l=1}^M C_{jl} B_{lk} = \delta_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{if } j = k \\ 0 & \text{if } j \neq k \end{cases}\tag{C.17}$$

という関係を使っている．式 (C.16) を見ると，推定されたパラメータ  $\mathbf{p}$  の分散は  $\mathbf{C}$  の対角要素であることがわかる．さらに  $\mathbf{C}$  の非対角要素は  $p_j$  と  $p_k$  の共分散になる． $\mathbf{C}$  を規定するものは  $\mathbf{A}$  即ち  $y_i$  の誤差  $\sigma_i$  とモデル  $f(\mathbf{p})$  であり，測定値  $y_i$  そのものでない．測定値の誤差から推定されたパラメータの誤差への変換関係を誤差の伝播という．

## C.3 非線形最小二乗法

### C.3.1 最急降下法

最急降下法は繰り返しの各回において  $\chi^2$  の減少が局所的に最大となる方向に沿って検索する方法である．試行パラメータの組  $\mathbf{p}_{cur}$  から  $\chi^2(\mathbf{p})$  の勾配を 1 ステップずつ降りることを繰り返す．

$$\mathbf{p}_{next} = \mathbf{p}_{cur} - (\text{定数}) \times \nabla \chi^2(\mathbf{p}_{cur}) \quad (\text{C.18})$$

ここで，定数は下りの方向を逸脱しないように十分小さくとる．

降下方向  $-\nabla \chi^2(\mathbf{p}_{cur})$  は局所的には最良の方向であるが，大局的には良い方向ではない場合があり最急降下法では良い結果を得ることは難しい．

### C.3.2 逆 Hasse 法

式 (C.1) において，当てはめるモデル  $f(x; \mathbf{p})$  は非線形とする． $\chi^2$  が最小のとき  $\nabla \chi^2$  は 0 になる． $\nabla \chi^2$  の成分は

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial f(x_i)}{\partial p_j} \quad (j = 1, \dots, M) \quad (\text{C.19})$$

さらに偏微分すると

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_j \partial p_k} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ \frac{\partial f(x_i)}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial f(x_i)}{\partial p_k} - \{y_i - f(x_i)\} \frac{\partial^2 f(x_i)}{\partial p_j \partial p_k} \right] \quad (j = 1, \dots, M) \quad (\text{C.20})$$

となる． $\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_j \partial p_k} \equiv D_{jk}$  を行列要素とする  $M \times M$  行列  $\mathbf{D}$  は Hasse 行列と呼ばれる．  
非線形問題では

$$\mathbf{p}_{next} = \mathbf{p}_{cur} - \mathbf{D}^{-1} \cdot \nabla \chi^2(\mathbf{p}_{cur}) \quad (\text{C.21})$$

と書ける．したがって

$$q'_j \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} \quad (\text{C.22})$$

$$B_{jk} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial p_j \partial p_k} = \frac{1}{2} D_{jk} \quad (\text{C.23})$$

とすると，式 (C.21) は次のように表される．

$$\sum_{k=1}^M B_{jk} \delta p_k = q'_j \quad (\text{C.24})$$

すなわち

$$\mathbf{B} \cdot \delta \mathbf{p} = \mathbf{q}' \quad (\text{C.25})$$

これを解いて増分  $\delta p_k$  を求め、その値を現在の近似解に加えると更なる近似解が得られる。この方法を逆 Hasse 法という。

ここで、最急降下法の式 (C.18) は

$$\delta p_k = (\text{定数}) \times q'_k \quad (\text{C.26})$$

と置くことと同値である。ただし、式 (C.20) の  $\frac{\partial^2 f}{\partial p_j \partial p_k}$  は無視する。

### C.3.3 Levenberg-Marquardt 法

Levenberg-Marquardt 法は  $\chi^2$  が最小から遠いところでは最急降下法を使用し、最小に近づくにつれ逆 Hasse 法に移る方法である。

ある無限次元量  $\lambda$  を用いて式 (C.26) を

$$\delta p_k = \frac{1}{\lambda B_{kk}} q'_k \quad (\text{C.27})$$

すなわち

$$\lambda B_{kk} \delta p_k = q'_k \quad (\text{C.28})$$

と置き換える。 $B_{kk}$  は正なので、新しい行列  $\mathbf{B}'$  を

$$B'_{jk} \equiv \begin{cases} B_{jj}(1 + \lambda) & \text{if } j = k \\ B_{jk} & \text{if } j \neq k \end{cases} \quad (\text{C.29})$$

と定義すると、式 (C.24) と式 (C.28) は共に

$$\sum_{k=1}^M B'_{jk} \delta p_k = q'_j \quad (\text{C.30})$$

で置き換えられる。 $\lambda$  が非常に大きいとき、式 (C.30) は式 (C.28) に近づき、最急降下法のように振舞う。一方、 $\lambda$  が 0 に近いとき、式 (C.30) は式 (C.24) に近づき、逆 Hasse 法のように振舞う。

パラメータの初期値  $\mathbf{p}$  が与えられたとき、Levenberg-Marquardt 法に手順は以下の通りである。

1.  $\chi^2(\mathbf{p})$  を計算する。
2.  $\lambda$  を適当な値に置く。

3. 式 (C.30) を解き  $\delta \mathbf{p}$  を求め,  $\chi^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p})$  を計算する.
4. もし  $\chi^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) \geq \chi^2(\mathbf{p})$  ならば,  $\lambda$  の値をより大きく設定し, 手順 3. に戻る.
5. もし  $\chi^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) < \chi^2(\mathbf{p})$  ならば,  $\lambda$  の値をより小さく設定し, 試行解  $\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}$  を  $\mathbf{p}$  と置き換え, 手順 3. に戻る.

### C.3.4 修正 Marquardt 法

修正 Marquardt 法は Levenberg-Marquardt 法において  $\lambda$  の調整法を取り入れた方法である.

線形化したモデルの残差二乗和を

$$\bar{\chi}^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) = \|\mathbf{y} - f(\mathbf{p}) - \mathbf{A} \cdot \delta \mathbf{p}\|^2 \quad (\text{C.31})$$

とくと,  $\bar{\chi}^2$  の変化量  $\delta \bar{\chi}^2$  は

$$\begin{aligned} \delta \bar{\chi}^2 &= \bar{\chi}^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) - \bar{\chi}^2(\mathbf{p}) \\ &= -\delta \mathbf{p}^T \mathbf{q}' - \lambda \|\delta \mathbf{p}\|^2 \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

である. 一方, 真のモデルの残差二乗和の変化量  $\delta \chi^2$  は

$$\delta \chi^2 = \chi^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) - \chi^2(\mathbf{p}) \quad (\text{C.33})$$

であり  $\delta \bar{\chi}^2$  と異なる. そこで,

$$r = \frac{\delta \chi^2}{\delta \bar{\chi}^2} \quad (\text{C.34})$$

を計算し,  $r$  を非線形性の目安とし, 以下のように  $\lambda$  を調節する.

1.  $0.75 \leq r$  の場合

$\lambda$  の値を  $\frac{1}{2}\lambda$ ,  $\mathbf{p} + \delta \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}$  として, ヤコビアン行列を計算し次の反復に移る.

2.  $0.25 < r < 0.75$  の場合

$\lambda$  の値はそのまま,  $\mathbf{p} + \delta \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}$  として, ヤコビアン行列を計算し次の反復に移る.

3.  $0 \leq r \leq 0.25$  の場合

非線形性が大きいため,  $\lambda$  の値を増大させ,  $\mathbf{p} + \delta \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}$  として, ヤコビアン行列を計算し次の反復に移る.

4.  $r < 0$  の場合

非線形性が大きいため,  $\lambda$  の値を増大させ, 再び  $\delta \mathbf{p}$  を計算し直す.

ただし, 3. および 4. で  $\lambda$  を増大させる場合,  $\lambda$  に掛ける因子  $u$  は, 2~10 の数を  $r$  に関係させて与える. すなわち  $u = \max(2, \min(2 - r, 10))$  である.

ここで,  $\lambda$  の初期値は 0 とし,  $\lambda$  の臨界値  $\lambda_c$  を修正パラメータのノルムを半減させる値として

$$\lambda_c = \frac{1}{\text{trace}((\mathbf{A}^\tau \mathbf{A})^{-1})} \quad (\text{C.35})$$

と置く.  $\lambda=0$  から  $\lambda$  を増加させるときは  $\lambda_c$  を基準とする. 一方,  $\lambda = \lambda_c$  から  $\lambda$  を減少させるときは  $\lambda=0$  とする.



## 参考文献

- [1] K. Tsuda and M. Tanaka : *Acta Cryst.*, **A55**, 939, (1999).
- [2] K. Tsuda, Y. Ogata, K. Takagi, T. Hashimoto and M. Tanaka : *Acta Cryst.*, **A58**, 514, (2002).
- [3] Y. Ogata, K. Tsuda, Y. Akishige and M. Tanaka : *Acta Cryst.*, **A60**, 525, (2004).
- [4] Y. Ogata, K. Tsuda, M. Tanaka : *Acta. Cryst.*, **A64**, 587, (2008).
- [5] 木村 大資 : 修士論文, 東北大学, (2006).
- [6] Y. Tokura : *Rep. Prog. Phys.*, **69**, 797 (2006).
- [7] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S-W. Cheong : *Nature*, **429**, 392, (2004).
- [8] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh : *Phys. Rev. lett.*, **81**, 582 (1998).
- [9] J. Akimitsu and Y. Ito : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 1621, (1976).
- [10] M. Tanaka and M. Terauchi : *Convergent-Beam Electron Diffraction*. JEOL-Maruzen, Tokyo. (1985).
- [11] M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama : *Convergent-Beam Electron Diffraction II*. JEOL-Maruzen, Tokyo. (1988).
- [12] M. Tanaka, M. Terauchi and K. Tsuda : *Convergent-Beam Electron Diffraction III*. JEOL-Maruzen, Tokyo. (1994).
- [13] M. Tanaka, M. Terauchi, K. Tsuda and K. Saitoh : *Convergent-Beam Electron Diffraction IV*. JEOL-Maruzen, Tokyo. (2002).
- [14] M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama : *J. Electron Microsc.*, **40**, 211, (1991).
- [15] S. Krämer, J. Mayer, C. Will, A. Weickenmeier and M. Ruhle : *Ultramicroscopy*, **81**, 245, (2000).
- [16] T. Akaogi, K. Tsuda, M. Terauchi and M. Tanaka : *J. Electron Microsc.*, **53**, 11, (2004).
- [17] T. Akaogi, K. Tsuda, M. Terauchi and M. Tanaka : *J. Electron Microsc.*, **53**, 593, (2004).
- [18] T. Akaogi, K. Tsuda, M. Terauchi and M. Tanaka : *J. Electron Microsc.*, **55**, 129, (2006).



- [19] M. Tanaka and K. Tsuda : *Proceedings of the 12th International Congress on Electron Microscopy*, edited by L.D.Peachy and D.M.Williams pp. 518-519. San Francisco Press, San Francisco, (1990).
- [20] K. Tsuda and M. Tanaka : *Acta Cryst.*, **A51**, 7, (1995).
- [21] M. Tanaka and K. Tsuda : *Microbeam Analysis*, edited by D.G.Howitt pp. 145-146. San Francisco Press, San Francisco. (1991).
- [22] J. M. Zuo, J. C. H. Spence and M. O’Keeffe : *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 353, (1988).
- [23] J. M. Zuo and J. C. H. Spence : *Ultramicrosc.*, **35**, 185, (1991).
- [24] C. Deininger, G. Necker and J. Mayer : *Ultramicrosc.*, **54**, 15, (1994).
- [25] M. Saunders, D. M. Bird, N. J. Zaluzec, W. G. Burgess, A. R. Preston and C. J. Humphreys : *Ultramicrosc.*, **60**, 311, (1995).
- [26] K. Tsuno, T. Kaneyama, T. Honda, K. Tsuda, M. Terauchi and M. Tanaka : *J. Electron Microsc.*, **46**, 357, (1997).
- [27] M. Tanaka, K. Tsuda, M. Terauchi, K. Tsuno, T. Kaneyama, T. Honda and M. Ishida : *J. Microsc.*, **194**, 219, (1999).
- [28] J. Jansen, D. Tang, H. W. Zandbergen and H. Schenk : *Acta Cryst.*, **A54**, 91, (1998).
- [29] R. C. Yu, A. V. Yakimansky, H. Kothe, I. G. Voigt-Martin, D. Schollmeyer, J. Jansen, H. Zandbergen and A. V. Tenkovtsev : *Acta Cryst.*, **A56**, 436, (2000).
- [30] L. S. Wu and J. C. H. Spence : *Acta Cryst.*, **A59**, 495, (2003).
- [31] Y. F. Cheng, W. Nüchter, J. Mayer, A. Weickenmeier and J. Gjønnes : *Acta Cryst.*, **A52**, 923, (1996).
- [32] S. Swaminathan, S. Altyonov, I. P. Jones, N. J. Zaluzec, D. M. Maher and H. L. Fraser : *Ultramicrosc.*, **69**, 169, (1997).
- [33] W. Nüchter, A. L. Weickenmeier and J. Mayer : *Phys. Status Solidi (a)*, **166**, 367, (1998).
- [34] W. Nüchter, A. L. Weickenmeier and J. Mayer : *Acta Cryst.*, **A54**, 147, (1998).
- [35] Y. Zhu, I. Wu and J. Taftø : *J. Microsc.*, **194**, 32, (1999).
- [36] J. M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe and J. C. H. Spence : *Nature*, **401**, 49, (1999).
- [37] M.-Y. Wu, S.-Y. Li, J. Zhu, Z.-H. Du and S.-L. Li : *Acta Cryst.*, **A56**, 189, (2000).
- [38] B. Jiang, J. M. Zuo, N. Jiang, M. O’Keeffe and J. C. H. Spence : *Acta Cryst.* **A59**, 341, (2003).
- [39] J. Friis, B. Jiang, J. C. H. Spence and R. Holmestad : *Microsc. Microanal.*, **9**, 379, (2003).
- [40] B. Jiang, J. Friis, R. Holmestad, J. M. Zuo, M. O’Keeffe and J. C. H. Spence : *Phys. Rev. B*, **69**, 245110, (2004).

- [41] J. Friis, B. Jiang, K. Marthinsen and R. Holmestad : *Acta. Cryst.*, **A61**, 223, (2005).
- [42] M. Saunders, A. G. Fox and P. A. Midgley : *Acta Cryst.*, **A55**, 471, (1999).
- [43] M. Saunders, A. G. Fox and P. A. Midgley : *Acta Cryst.*, **A55**, 480, (1999).
- [44] V. A. Streltsov, P. N. H. Nakashima and A. W. S. Johnson : *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 2109, (2001).
- [45] M. Sakata and M. Sato : *Acta. Cryst.*, **A46**, 263, (1990).
- [46] M. Takata and M. Sakata : *Acta. Cryst.*, **A52**, 287, (1996).
- [47] Y. Wakabayashi, H. Sawa, M. Nakamura, M. Izumi and K. Miyano : *Phys. Rev.*, **B69**, 144414, (2004).
- [48] K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani and T. Arima: *Phys. Rev.*, **B81**, 180102, (2010).
- [49] 小形 曜一郎 : 博士論文, 東北大学, (2004).
- [50] K. Momma and F. Izumi : *J. Appl. Cryst.*, **44**, 1272, (2011).
- [51] J. C. H. Spence and J. M. Zuo : *Electron Microdiffraction*, Plenum Press, New York, (1992).
- [52] G. Shirane : *J. Appl. Phys.*, **35**, 3, (1964).
- [53] 渡邊 洋介 : 修士論文, 東北大学, (2005).
- [54] R. J. Weiss and A. J. Freeman : *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 147, (1959).
- [55] *International tables for X-ray Crystallography*, Vol.IV, edited by J. A. Ibers and W. C. Hamilton, IUCr, (1974).
- [56] B. Jiang, J. M. Zuo, Q. Chen and J. C. H. Spence : *Acta. Cryst.*, **A58**, 4, (2002).
- [57] 川又 紀夫 : 修士論文, 東北大学, (2010).
- [58] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa and Y. Ueda : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2843, (2002).
- [59] T. Nakajima and Y. Ueda : *J. Appl. Phys.*, **98**, 046108, (2005).
- [60] D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota, R. Kumai, T. Arima, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Phys. Rev.*, **B70**, 064418, (2004).
- [61] M. Uchida, D. Akahoshi, R. Kumai, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura and Y. Matsui : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2605, (2002).
- [62] T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Ushida, Y. Matsui and Y. Tokura: *Phys. Rev.*, **B66**, 140408, (2002).
- [63] H. Kageyama, T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda, H. Yoshizawa and K. Ohoyama : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 241, (2003).
- [64] M. Garcia-Fernandez, U. Staub, Y. Bodenthin, S. M. Lawrence, A. M. Mulders, C. E. Buckley, S. Weyneth, E. Pomjakushina and K. Conder: *Phys. Rev.*, **B77**, 060402, (2008).

- [65] S. Ishihara: *J. Phys. Soc. Jpn*, **79**, 011010 (2010).
- [66] Y. Tokunaga, T. Lottermoser, Y. Lee, R. Kumai, M. Uchida, T. Arima and Y. Tokura : *Nature Mater.*, **5**, 937, (2006).
- [67] A. M. Glazer : *Acta. Cryst.*, **B28**, 3384, (1972).
- [68] D.-Y. Cho, J.-Y. Kim, B.-G. Park, K.-J. Rho, J.-H. Park, H.-J. Noh, B. J. Kim, S.-J. Oh, H.-M. Park, J.-S. Ahn, H. Ishibashi, S-W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka and T. Jo : *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 217601, (2007).
- [69] T. Choi, Y. Horibe, H. T. Yi, Y. J. Choi, Weida Wu and S.-W. Cheong : *Nature Mater.*, **9**, 253, (2010).
- [70] Bas B. van Aken, Thomas T. M. Palstra, A. Filippetti and Nicola A. Spaldin : *Nature Mater.*, **3**, 164, (2004).
- [71] C. J. Fennie and K. M. Rabe: *Phys. Rev.*, **B72**, 100103, (2005).
- [72] J. Kim, K. C. Cho, Y. M. Koo, K. P. Hong and N. Shin : *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 132901, (2009).
- [73] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Matinez and M. T. Fernandez-Diaz : *Phys. Rev.*, **B62**, 9498, (2000).
- [74] Bas B. van Aken, Auke Meetsma and Thomas T. M. Palstra : *Acta. Cryst.*, **C57**, 230, (2001).
- [75] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura and T. Ito : *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1011, (1996).
- [76] L. Reimer : *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1997).
- [77] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, (1965).
- [78] M. Ichikawa and K. Hayakawa : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**, 1957, (1977).
- [79] M. Yoshioka : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 618, (1957).
- [80] C. R. Hall and P. B. Hirsch : *Proceedings of Royal Society of London. Series A.*, **286**, 158, (1965).
- [81] A. Ichimiya : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1957, (1985).
- [82] A. Ichimiya and G. Lehmpfuhl : *Acta. Cryst.*, **A44**, 806, (1988).
- [83] D. M. Bird and Q. A. King : *Acta. Cryst.*, **A46**, 202, (1990).

# 謝辞

本研究をすすめる上で、多くの方々に協力や助力をいただきました。津田健治准教授には毎日のように装置や実験手法、解析手法からその解釈に至るまで、ありとあらゆる点で時間をいただき、また助言をいただきました。寺内正己教授や田中通義名誉教授には、非常に有意義なアドバイスを多々いただき、日常生活に関しても今後のどのように研究を続けていくかという姿勢を教えていただきました。小形曜一郎博士(太陽誘電株式会社)には、基礎的な結晶学から、研究に直接的関係のない事柄まで、非常にたくさんのことを教えていただきました。木村大資さん(住友電気工業株式会社)には、装置や解析ソフトウェア使い方を非常に丁寧に分かりやすく、何度も何度も教えていただきました。佐藤二美技官には装置の修理や試料作成などで大変お世話になりました。佐藤庸平助教には私の知らない分光学的な知識をたくさん教えていただきました。その他にも日々の生活の上で、研究室のメンバーにはいろいろとお世話になりました。田邊豊和博士(物質・材料研究機構)、兼平美香技官、上石正樹技官、越谷翔悟くんに感謝いたします。

また、本研究では他の研究室の方々にも大変お世話になりました。主査をしていただいた野田幸男教授には本審査、予備審査に加えてそれ以前から数々のご指摘、助言等を頂きました。有馬孝尚教授(東京大学新領域創成科学研究科)には、解析結果の考察などで大変お世話になりました。初歩的なところから細部に至るまで非常に親切に、そして丁寧に教えていただきました。石原純夫教授には審査の際に非常に有意義なご質問を頂きました。実験に用いた試料を作っていただいた、有馬研究室の阿部伸行博士、渡邊洋介さんに感謝いたします。山田重樹准教授(横浜市立大学ナノシステム科学)にはAサイト秩序型 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$ を作成していただきました。より良い結晶性の試料作成のために、多大な時間と労力をいただきましたことを深く感謝いたします。

最後になりますが、学生生活を支えてくれた、家族および友人に感謝いたします。